

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

Γενικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Μοριακές Προσομοιώσεις Νανοσύνθετων Υλικών  
πολυαιθυλενοξειδίου(PEO)-νανοπυριτίας(Silica NP)**

**Βύρων Σωτήριος Πετράκης**

**Υπεύθυνος Καθηγητής : Αναστασιάδης Σπύρος**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2015**

**UNIVERSITY OF CRETE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**TITLE OF POSTGRADUATE PROGRAMME**



**Master Thesis**

**MOLECULAR SIMULATION OF  
NANOCOMPOSITE MATERIAL TYPE POLY  
(ETHYLENE-OXIDE) WITH SILICA  
NANOPARTICLE**

**Vyron Sotirios Petrakis**

**Master Thesis Supervisor: Anastasiadis Spiros**

**HERAKLION 2015**

## **Εξεταστική Επιτροπή**

**Αναστασιάδης Σπύρος**

***Καθηγητής (Επιβλέπων)***

**Χαρμανδάρης Ευάγγελος**

***Επίκουρος καθηγητής***

**Φαράντος Σταυρός**

***Καθηγητής***

# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου παρείχε κατά τη διάρκεια των σπουδών μου καθώς επίσης τους συνεργάτες από την ομάδα του επίκουρου καθηγητή, Ευάγγελου Χαρμανδάρη, για τις υπέροχες στιγμές που ζήσαμε.

## Vyron Sotirios Petrakis

Address 1: 228, Kallokairinou Avenue, Heraklion, Crete, GR 71202, Greece

Address 2: 8-10, Mpoumpoulinas street, Kallithea, Athens, GR 17675, Greece

Telephone: +0306944695876, +0302810393728, +0302109598497

Email: [chemp740@edu.chemistry.uoc.gr](mailto:chemp740@edu.chemistry.uoc.gr) , [byronsotpetrakis@gmail.com](mailto:byronsotpetrakis@gmail.com)

### Educations:

- **M.Sc.** in Chemistry , School of sciences & technology , University of Crete, Greece
  - Area of specialization : Theoretical – computational material sciences ( in polymer field )
- **B.Sc.** in Chemistry , School of sciences & technology , University of Crete, Greece
  - Area of specialization : experimental in polymer sciences field.
  - BSc thesis : study of polymeric material type core shell for application in paint industry, supervisor : Prof. Spiros H. Anastasiadis.

### Academic /Work Experience & Scholarships:

- **Researcher in university of Crete** for winter ceremony of 2013 until now
- **Teaching Assistant** of undergraduate physical chemistry laboratory 2 course , Prof Farantos and Dr Statigakis , department of chemistry , School of sciences & technology , University of Crete, Greece , summer ceremony 2013
- **Teaching Assistant** of undergraduate physical chemistry laboratory 1 course , Prof Anglos and Dr Statigakis , department of chemistry , School of sciences & technology , University of Crete, Greece ,winter ceremony 2013

### Publications In Conference Proceedings:

- **Vyron Sotirios Petrakis** , Anastassia N. Rissanou , Vagelis Harmandaris Kiriaki Chrissopoulou, Spiros H. Anastasiadis, “Atomistic Molecular Dynamics Simulation Study of a Hybrid Poly (ethylene oxide) / Silica Nanoparticle System” , Proceeding , 10<sup>th</sup> Hellenic Polymer society conference , Patras , Greece

### Seminar and conference

- **COST-HINT: Nanostructure Hybrid Material II:** reinforced 3D structures, smart composites, self-healing, Heraklion, Greece, may 2015.

- **V.S. Petrakis**, A.J. Power, A.N. Rissanou, V. Harmandaris, K. Chrissopoulou, S.H. Anastasiadis, “Atomistic Molecular Dynamics Simulations of Hybrid Nanocomposite Systems with Inorganic Compounds in Polymer Matrix”
- **10<sup>th</sup> Hellenic Polymer Society Conference**, Patras , Greece , December 2014
- **Vyron Sotirios Petrakis** , Anastassia N. Rissanou , Vagelis Harmandaris Kiriaki Chrissopoulou, Spiros H. Anastasiadis, “Atomistic Molecular Dynamics Simulation Study of a Hybrid Poly (ethylene oxide) / Silica Nanoparticle System”
- **30<sup>th</sup> Panhellenic Conference on Solid State Physics and material Science**, Heraklion, Crete, September 2014
- **Vyron Sotirios Petrakis** , Anastassia N. Rissanou , Vagelis Harmandaris Kiriaki Chrissopoulou, Spiros H. Anastasiadis, “Atomistic Molecular Dynamics Simulation Study of a Hybrid Poly (ethylene oxide) / Silica Nanoparticle System”

### **Computer knowledge :**

#### **Computer programing languages**

- **Fortran 77 , Fortran 90**
- Molecular dynamics & DFT tools**
- **Gromacs 4.6.4 , Gromacs 5.0.1 , VMD**
- Knowledge and use in environment**
- **Windows , Linux**
- Text processing**
- **Microsoft office**
- Statistical and analysis tools**
- **Origin 8.5, origin 9**

### **Experimental devises**

**DSC** (differential scanning calorimetry), **DLS** (dynamic light scattering)

### **General interests**

- **Bridge**
- **Piano**
- **Tours**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μελέτη νανοσύνθετων υλικών έχει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς οι ιδιότητες αυτών των υλικών εφαρμόζονται σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της διεπιφάνειας μεταξύ των συστατικών του νανοσύνθετου υλικού.

Ο στόχος της παρούσας εργασίας είναι να μελετήσουμε την επίδραση του νανοσωματιδίου πυρίτιας στις ιδιότητες του πολυαιθυλενοξειδίου PEO χρησιμοποιώντας την τεχνική της μοριακής δυναμικής (MD). Διεξήγαμε ατομιστικές προσομοιώσεις (MD) από τις οποίες μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Επιπρόσθετα, μελετήσαμε θερμοδυναμικές, δομικές και δυναμικές ιδιότητες και κατόπιν τις συγκρίναμε με αυτές του bulk PEO. Εξετάσαμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση αυτών των ιδιοτήτων καθώς και την εξάρτησή τους από την συγκέντρωση. Διάφορες ιδιότητες μελετήθηκαν ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου. Επίσης, μελετήθηκαν δεδομένα όπως το προφίλ πυκνότητας, ο παράγοντας τάξης δεσμού όπως και οι δυναμικές ιδιότητες στο τμηματικό (segmental) και τερματικό (terminal) επίπεδο της αλυσίδας. Για τις δομικές ιδιότητες παρατηρήσαμε ότι οι αλυσίδες μετά από απόσταση περίπου 1-2 nm από την επιφάνεια του νανοσωματιδίου, ακολουθούν την συμπεριφορά του bulk PEO. Αντίστοιχα, το ίδιο επιτυγχάνεται για τις δυναμικές ιδιότητες μετά από περίπου 2-3 nm.

**Λέξεις κλειδιά:** πολυμερή (polymers) , πολυαιθυλενοξειδίο(PEO), νανοσωματίδια σίλικας, νανοσύνθετα υλικά , προσομοιώσεις (Simulation), μοριακή δυναμική (MD)

## **Abstract**

The study of nanocomposite materials has great interest since the properties of these materials are applied in many technological applications. Of particular interest is the study of the interface between the components of the nanocomposite material.

The objective of this work is to study the effect of nanoparticle silica on properties of polyethylene oxide PEO using the technique of molecular dynamics (MD). We performed atomistic simulations (MD) from which we can extract information at the molecular level. Additionally, we studied thermodynamic, structural and dynamic properties, and then compared them with those of bulk PEO. We examined the temperature dependence of these properties and their dependence on the concentration. Various properties were studied as a function of distance from the center of mass of the nanoparticle. Also studied data such as the density profile, the bond class factor as dynamic properties on the partial (segmental) and terminal (terminal) level of the chain. For structural properties we observed that the chains after approximately 1-2 nm from the surface of the nanoparticle follow the behavior of bulk PEO. Similarly, the same is reached for the dynamic properties after about 2-3 nm

Key words : Polymer , Polyethylene oxide (PEO) , nanoparticle silica, nanocomposite material , Simulation , molecular dynamics (MD)



## Πίνακας περιεχομένων

Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή.....	11
Κεφάλαιο 2 : Θεωρία και τεχνικά χαρακτηριστικά των μοριακών προσομοιώσεων.....	13
2.1 Μοριακή δυναμική.....	13
2.2 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες :.....	15
2.3 Κλασικές Εξισώσεις κίνησης :.....	17
2.4 Αλγόριθμος leap-frog.....	19
2.5 Μοριακή δυναμική και στατιστικά σύνολα :.....	19
2.6 Σύζευξη θερμοκρασίας :.....	20
2.7 Θερμοστάτης Nose-Hoover :.....	20
2.8 Σύζευξη πίεσης.....	22
2.9 Μπαροστάτης Parrinello – Rahman :.....	22
2.10 Αλγόριθμος περιορισμών (constraint algorithm) :.....	24
2.11 SHAKE:.....	24
2.12 Αλληλεπιδράσεις και πεδία δύναμης :.....	25
2.13 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις.....	26
2.14 Δυναμικό Lennard-Jones.....	26
2.17 Αλληλεπιδράσεις Coulomb :.....	27
2.18 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις :.....	28
2.18.1 Αρμονικός ταλαντωτής.....	28
2.18.3 Αρμονικός ταλαντωτής κάμψης.....	29
2.18.3 Διέδρες γωνίες : δυναμικό Ryckaet – Bellemas :.....	30
Κεφάλαιο 3 : λεπτομέρειες προσομοίωσης.....	32
3.1 Διαδικασία δημιουργίας προσομοιώσεων παράγωγης.....	36
3.1.1 PEO bulk.....	36
3.1.2 Μήτρα PEO με νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου (SiO <sub>2</sub> ).....	37
Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα του Poly(ethylene oxide).....	39
4.1 Μελέτη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων :.....	39
4.1.1 Πυκνότητα PEO bulk.....	39
4.1.2 Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης (T <sub>g</sub> ).....	40
4.2 Μελέτη Δομικών Ιδιοτήτων.....	42
4.2.1 Διέδρες γωνίες.....	42
4.2.2 Γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration R <sub>g</sub> ).....	44
4.2.3 Διάνυσμα τέλους τέλους ( end to end vector , R <sub>ee</sub> ).....	44
4.3 Μελέτη Δυναμικών Ιδιοτήτων.....	45
4.3.1 Περιστροφική κίνηση (orientation move ).....	45

4.3.2 Μεταφορική Κίνηση (Transportation Move ) .....	48
Κεφάλαιο 5 : Μελέτη Υβριδικών Συστημάτων Νανοσωματιδίων Σίλικας σε Μήτρες PEO. 51	
5.1 Ανάλυση .....	51
5.2 Μελέτη Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων .....	52
5.2.1 Προφίλ πυκνότητας .....	52
5.3 Μελέτη Δομικών Ιδιοτήτων .....	55
5.3.1 Παράγοντας τάξης δεσμού (bond order parameter ) .....	55
5.3.2 Διέδρες γωνίες .....	57
5.3.3 Γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration , $R_G$ ) .....	59
5.3.4 Διάνυσμα τέλους τέλους ( end to end vector ,( $R_{ee}$ ) .....	61
5.4 Μελέτη Δυναμικών Ιδιοτήτων .....	62
5.4.1 Περιστροφική κίνηση (orientation motion ).....	62
5.4.2 Μεταφορική κίνηση ( transportation move ).....	66
Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα και Συζήτηση.....	74
Κεφάλαιο 7 Βιβλιογραφία.....	76

## Κεφάλαιο 1 : Εισαγωγή.

Τα πολυμερή με τα ανόργανα νανοσωματίδια δημιουργούν ενδιαφέροντα υλικά που σχηματίζονται μέσω ομοιοπολικών και μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων . Τα υλικά αυτά, έχουν μελετηθεί εκτενέστερα τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των πολλαπλών εφαρμογών τους στη βιομηχανία και τις βιοϊατρικές εφαρμογές [1,2,3,4,5,6]. Οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζουν σύμπλοκα με ενδιαφέρουσες ιδιότητες σε σύγκριση με τις άπλες, μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, όπως ηλεκτροστατικές και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις. Το ενδιαφέρον με αυτά τα υλικά, είναι ότι όταν διασπείρουμε το ανόργανο υλικό μέσα στην πολυμερική μήτρα τότε θα δημιουργήσουμε ένα νέο υλικό με ενδιάμεσες ιδιότητες των δυο υλικών, κρατώντας παράλληλα τις μηχανικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας .

Το Poly (ethylene oxide) PEO, γνωστό και ως Polyethylene glycol (PEG) είναι ένα υδροδιαλυτό, μη τοξικό, μη ανιοντικό, βιοσυμβατό, ημικρυσταλλικό πολυμερές. Το PEO μόνο του ή σαν μέρος συμπολυμερούς (co polymer ) έχει μια ευρεία χρήση τεχνολογικών εφαρμογών όπως, μεταφορά φαρμάκων (drug delivery) τροποποίηση πρωτεϊνών [7,8], επιφανειοδραστικό πολυμερές (surfactants polymer) [9]. Επιπλέον, το PEO είναι υλικό, που ευνοεί την ανάπτυξη πολυμερών, στερεών ηλεκτρολυτών (solid polymer electrolytes ) με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Το παραπάνω είναι εφικτό γιατί μπορεί να διυλίζει μεγάλες ποσότητες αλάτων καθώς και η δομή του υποστηρίζει τη μεταφορά ιόντων [10, 11, 12, 13, 14]. Ακόμα, επειδή είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές έχει ως αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται η μεταφορά των κατιόντων. Οι βασικοί PEO ηλεκτρολύτες εξακολουθούν να είναι οι πιο μελετημένοι αγωγοί ιοντικών πολυμερών . Έτσι, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για την αύξηση του όγκου κλάσματος στην άμορφη φάση ώστε να βελτιωθεί η αγωγιμότητά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [13,15].

Το PEO έχει παρατηρηθεί ότι σε μεσαία ( $M_w=19600$  g/mol) και μεγάλα μοριακά βάρη ( $M_w=196000$  g/mol ), σχηματίζει κολλοειδή σωματίδια με τα νανοσωματίδια πυρίτιου σε υδατικά διαλύματα [16] λόγω των δεσμών που σχηματίζονται από τα υδροξύλια και τα αιθέρια οξυγόνα του PEO. Ο Kitchener [17] παρατήρησε ότι σε  $pH = 6$  , το PEO προσροφάται ισχυρά από το νανοσωματίδιο πυρίτιας και ο Eremenko [18] μελέτησε την εξάρτηση αυτής της προσρόφησης με

το pH. Το ενδιαφέρον ήταν ότι η δυναμική των κολλοειδών που σχηματίστηκαν PEO-SiO<sub>2</sub> είχαν χαμηλότερη δυναμική σε σχέση με τα κολλοειδή του PEO [16].

Οι Anderson και Wilson [19] εργάστηκαν πάνω στη μελέτη τους, για την ανάπτυξη πεδίου δύναμης του PEO. Προσομοιούσανε το 1,2-Dimethoxyethane (DME) με τεχνικές *ab initio*. Το DME περιέχει και τις δυο βασικές διέδρες της ραχοκοκαλιάς του PEO, C-O-C-C που έχει διαμόρφωση *trans* και την O-C-C-O που έχει διαμόρφωση *gauche*. Βασισμένοι στα δεδομένα από τις διέδρες κατέληξαν ότι το καλύτερο πεδίο δύναμης είναι το OPSL AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations, All Atom version). Ο λόγος που οδήγησε σε αυτή τη διαπίστωση ήταν ότι αναπαρήγαγε καλύτερα τον πληθυσμό των διεδρών γωνιών. Μια άλλη ενδιαφέρουσα μελέτη, από την οποία και αντλήσαμε το Πεδίο δύναμης (force field) που χρησιμοποιήσαμε, είναι του Fisher et al. [20]. Σε αυτήν, ο Fisher τροποποίησε το TraPPE UA (Transferable Potentials for Phase Equilibria, United Atom version) για την κατασκευή ενός πεδίου δύναμης για το πολυμερές poly(oxyethylene) POE με νερό και το συνέκρινε με άλλα πεδία δύναμης. Με το τροποποιημένο TraPPE UA υπολόγισε καλύτερα τον πληθυσμό των διεδρών. Έπειτα ο Παναγιωτόπουλος [21,22], χρησιμοποιείσαι τα δεδομένα για PEO και μελέτησε κυρίως ολιγομερή, με το μεγαλύτερο να έχει μοριακό βάρος  $M_w = 530 \text{ g/mol}$ . Ο Τσαλίκης Δ., Κουκούλας Θ., ο Μαυρατζάς Γ. [23] χρησιμοποίησαν τα δεδομένα από τη μελέτη του Παναγιωτόπουλου και τα επαλήθευαν. Στην συνέχεια, μελέτησαν το μοντέλο για μεγαλύτερα μοριακά βάρη όπου διαπίστωσαν ότι και για μοριακά βάρη έως  $20000 \text{ g/mol}$  η αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων ήταν αρκετά καλή.

Σε αυτή την εργασία θα μελετήσουμε ολιγομερή PEO, σε μοριακά βάρη χαμηλότερα του entanglement molecular weight ( $M_e=1500 \text{ g/mol}$ ). Συγκεκριμένα, το δεκαμερές με μοριακό βάρος  $M_w=440 \text{ g/mol}$ , για το bulk σύστημα και τα συστήματα με νανοσωματίδιο  $R=2\text{nm}$  για δύο συστήματα με συγκεντρώσεις νανοσωματιδίου αν αλυσίδες 5% w/w και 23% w/w. Η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε είναι μοριακή δυναμική (MD) και ο η ανάλυση έγινε με σφαιρικούς φλοιούς ώστε να μελετήσουμε πώς επηρεάζονται οι ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας κοντά στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου καθώς επίσης την εξάρτηση των ιδιοτήτων από την απόσταση, τη θερμοκρασία και την συγκέντρωση.

## Κεφάλαιο 2 : Θεωρία και τεχνικά χαρακτηριστικά των μοριακών προσομοιώσεων.

### 2.1 Μοριακή δυναμική

Στην μοριακή δυναμική λύνουμε τις εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα για σύστημα  $N$  ατόμων :

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, i = 1 \dots N(2.1)$$

Οπού  $m$  είναι η μάζα των ατόμων,  $r$  η θέση τους ,  $t$  ο χρόνος και  $F$  οι δυνάμεις που είναι η αρνητική πρώτη παράγωγος της δυναμικής ενεργείας :

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} (2.2)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις προσομοιώνονται για μικρά χρονικά βήματα (τάξης 1 fs). Το σύστημα παραμένει για συγκεκριμένη ώρα , ελέγχοντας την θερμοκρασία και την πίεση αν έχουν τις καθορισμένες τιμές και οι συντεταγμένες καταγράφονται σε ένα αρχείο output . Οι συντεταγμένες είναι συνάρτηση του χρόνου και παρουσιάζονται σαν τροχιές του συστήματος. Μετά τις αρχικές αλλαγές το σύστημα θα φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας . Από τη μέση τιμή από των τροχών ισορροπίας, μπορούμε να υπολογίσουμε μακροσκοπικές ιδιότητες του συστήματος. Όμως η μοριακή δυναμική έχει περιορισμούς. Πιο συγκεκριμένα, πρέπει να έχεις τη γνώση πειραματικών δεδομένων, με σκοπό την αξιολόγηση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων προσομοιώσεων. Για να γίνει αυτό πρέπει να λάβουμε υπόψη μας τις παρακάτω προσεγγίσεις.

- **Οι προσομοιώσεις είναι κλασικές :** η χρήση των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα, μας παραπέμπει στην κλασική μηχανική για να περιγράψουμε κίνηση ατόμων. Με τα περισσότερα άτομα δεν υπάρχει πρόβλημα σε κανονικές θερμοκρασίες. Ωστόσο, υπάρχουν και εξαιρέσεις όπως τα άτομα του υδρογόνου τα οποία είναι αρκετά ελαφριά και η κίνηση των πρωτονίων διέπεται από την κβαντομηχανική. Στην στατιστική μηχανική, η κίνηση ενός κλασικού αρμονικού ταλαντωτή διαφέρει αισθητά από ένα πραγματικό κβαντικό ταλαντωτή, όταν η συχνότητα συντονισμού  $\nu$  προσεγγίζει ή υπερβαίνει  $k_B T/h$ . Σε θερμοκρασία δωματίου ο κυματαριθμός  $\sigma=1/\lambda =\nu/c$  στο όποιο  $h\nu=k_B T$  προσεγγίζει  $200 \text{ cm}^{-1}$  . Έτσι όλες οι συχνότητες που είναι

μεγαλύτερες των  $100 \text{ cm}^{-1}$  μπορεί να συμπεριφέρονται άσχημα στην κλασική προσομοίωση .

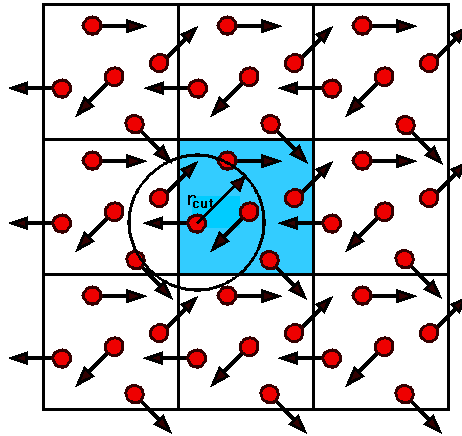
- **Τα ηλεκτρόνια είναι στην θεμελιώδη κατάσταση :** Στη μοριακή δυναμική χρησιμοποιείται ένα συντηρητικό πεδίο δύναμης που είναι συνάρτηση της θέσης των ατόμων. Αυτό σημαίνει ότι οι ηλεκτρονικές κινήσεις δεν λαμβάνονται υπόψη. Τα ηλεκτρόνια υποτίθεται ότι προσαρμόζουν αυτόματα την δυναμική ενέργεια όταν τα άτομα αλλάζουν θέση (Born Oppenheimer approximation) και παραμένουν στην θεμελιώδη κατάσταση. Αυτό είναι σχεδόν πάντα αληθές, αλλά σε φαινόμενα όπως αυτά μεταφοράς ηλεκτρονίων ή διεγερμένα ηλεκτρόνια, δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί . Ακόμα δεν μπορεί να αντιμετωπίσει χημικές αντιδράσεις, αλλά υπάρχουν και άλλοι λόγοι που αποφεύγονται οι αντιδράσεις .
- **Τα πεδία δύναμης είναι προσεγγιστικά :** Τα πεδία δύναμης παρέχουν τις τιμές των δυνάμεων στο σύστημα. Δεν είναι πραγματικά μέρος της μεθόδου προσομοίωσης και οι παράγοντές τους μπορούν να τροποποιηθούν, αλλά η μορφή των δυνάμεων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα συγκεκριμένο πακέτο υπόκειται σε περιορισμούς.
- **Το πεδίο δύναμης είναι προσθετικών ζευγών :** Αυτό σημαίνει ότι το αποτέλεσμα των μη δεσμικών δυνάμεων προκύπτει από άθροισμα των ζευγών μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Ένα παράδειγμα μη προσθετικού ζεύγους αλληλεπίδρασης, είναι η αλληλεπίδραση μέσω της πόλωσης των ατόμων, που αντιπροσωπεύονται από αποτελεσματικά ζεύγη δυναμικών. Μόνο η μέση τιμή των μη προσθετικών ζευγών συνεισφορές ενσωματώνονται. αυτό συναινεί ότι τα ζεύγη αλληλεπιδράσεων δεν είναι καθαρές . δεν ισχύουν για απομονωμένα ζεύγη ή για καταστάσεις που διαφέρουν αισθητά από το συστήματα δοκιμής κατά την οποία παραγοντοποιείται το μοντέλο . Όντως, τα αποτελεσματικά δυναμικά ζευγών δεν είναι τόσο άσχημα πρακτικά, αλλά η παράλειψη την πολωσιμότητα σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια του ατόμου θα μας δώσουν λάθος διηλεκτρική σταθερά .
- **Οι αλληλεπιδράσεις μακριάς εμβέλειας είναι αποκοπής (cut-off) :** GROMACS χρησιμοποιεί ακτίνα αποκοπής για Lenard Jones αλληλεπιδράσεις και μερικές φορές για αλληλεπιδράσεις Coulomb. The “minimum image convention” που χρησιμοποιεί ο GROMACS απαιτεί ότι

μόνο μια εικόνα του κάθε σωματιδίου στις περιοδικές συνθήκες θεωρείται ζεύγος αλληλεπίδρασης, οπότε η ακτίνα αποκοπής δεν μπορεί να υπερβαίνει το μισό του κουτιού . Αυτό εξακολουθεί να είναι μεγάλο για μεγάλα συστήματα. Έτσι, πρόβλημα αναμένεται να υπάρχει σε συστήματα που έχουν φόρτια καθώς γνωρίζουμε ότι στα όρια της ακτίνας αποκοπής μπορούμε να έχουμε καταστροφή του συστήματος ή υπερβολικά μεγάλες ενέργειες. Μια λύση είναι να χρησιμοποιήσουμε έναν αλγόριθμο μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων όπως ο particle mesh Ewald (PME)

- **Οι συνοριακές συνθήκες δεν είναι φυσικές :** επειδή το μέγεθος του συστήματος είναι μικρό (ακόμα και αν απαρτίζεται από 10000 άτομα ) μια πλειάδα από σωματίδια θα έχουν ένα πολύ ανεπιθύμητων σύνορο με το περιβάλλον τους (κενό) . πρέπει να αποφύγουμε τέτοια φαινόμενα όταν θέλουμε να προσμοιάσουμε τέτοια συστήματα όπως μια πολυμερική μήτρα , Ως εκ τούτου, χρησιμοποιούμε περιοδικές οριακές συνθήκες για την αποφυγή τέτοιων προβλημάτων .

## 2.2 Περιοδικές συνοριακές συνθήκες :

Ο κλασικός τρόπος για να ελαχιστοποιήσουμε τις επιπτώσεις στα όρια ενός πεπερασμένου συστήματος είναι η εφαρμογή των περιοδικών συνοριακών συνθηκών. Τα άτομα του συστήματος για να προσομοιωθούν πρέπει τεθούν σε ένα κουτί προσομοίωσης, το οποίο περιλαμβάνει αντίγραφα του εαυτού του . Το τέχνασμα αυτό έχει αντικαταστήσει τα ανεπιθύμητα όρια με ένα τεχνητό περιοδικό όριο. Αν τώρα έχουμε ένα κρυσταλλικό σύστημα τότε είναι επιθυμητές τέτοιες συνθήκες (αν και οι φυσικές κινήσεις περιορίζονται στην περιοδικές κινήσεις με μήκη κύματος μεγέθους του κουτιού).



Εικόνα 2.1 : Περιοδικές συνοριακές συνθήκες σε δυο διαστάσεις.

Υπάρχουν πολλές διαμορφώσεις για την μοναδιαία κυψελίδα, όπως η δωδεκάεδρη ρομβοειδής ή το περικομμένο οκτάεδρο (εικόνα), ανάλογα με το σύστημα που μελετάμε. Το πακέτο Gromacs χρησιμοποιεί τις περιοδικές συνοριακές συνθήκες, σε συνδυασμό με την ελάχιστη εικόνα απεικόνισης (minimum image convention): Δηλαδή χρησιμοποιεί την κοντινότερη απεικόνιση του σωματιδίου για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μικρής ενδείας μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων. Για της μακράς ενδείας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις δεν είναι πάντα αρκετά ακριβής, και ως εκ τούτου, ο Gromacs ενσωματώνει μεθόδους ανθίσματος πλέγματος όπως, Ewald, PME και άλλες μεθόδους.

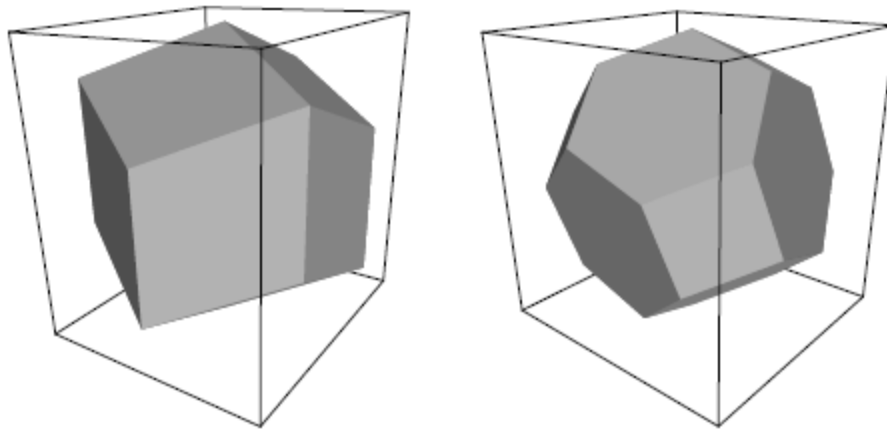
Το κουτί προσομοίωσης αποτελείται από τρία διανύσματα  $a$ ,  $b$  και  $c$ . Τα διανύσματα αυτά πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες προϋποθέσεις :

$$a_y = a_z = b_z = 0$$

$$a_x > 0, b_y > 0, c_z > 0$$

$$|b_x| \geq \frac{1}{2} a_x, |c_x| \geq \frac{1}{2} a_x, |c_y| \geq \frac{1}{2} b_y$$





Εικόνας 2.2: Αριστερά ρομβικό δωδεκάεδρο και δεξιά ένα περικείμενο οκτάεδρο

box type	image distance	box volume	box vectors			box vector angles		
			<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	$\angle bc$	$\angle ac$	$\angle ab$
cubic	$d$	$d^3$	$d$ 0 0	0 $d$ 0	0 0 $d$	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$
rhombic dodecahedron (xy-square)	$d$	$\frac{1}{2}\sqrt{2}d^3$ $0.707d^3$	$d$ 0 0	0 $d$ 0	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}\sqrt{2}d$	$60^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$
rhombic dodecahedron (xy-hexagon)	$d$	$\frac{1}{2}\sqrt{2}d^3$ $0.707d^3$	$d$ 0 0	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{2}\sqrt{3}d$ 0	$\frac{1}{2}d$ $\frac{1}{6}\sqrt{3}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{6}d$	$60^\circ$	$60^\circ$	$60^\circ$
truncated octahedron	$d$	$\frac{4}{9}\sqrt{3}d^3$ $0.770d^3$	$d$ 0 0	$\frac{1}{3}d$ $\frac{2}{3}\sqrt{2}d$ 0	$-\frac{1}{3}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{2}d$ $\frac{1}{3}\sqrt{6}d$	$71.53^\circ$	$109.47^\circ$	$71.53^\circ$

Εικόνα 2.3 : Στοιχεία για διάφορα κουτιά προσομοίωσης.

### 2.3 Κλασικές Εξισώσεις κίνησης :

Ας υποθέσουμε ότι έχουμε ένα σύστημα με  $N$  ο αριθμός των μορίων που αλληλεπιδρούν και η αλληλεπίδραση περιγράφεται από συνάρτηση δυναμικής ενέργειας  $V$ . Ας υποθέσουμε ότι  $q_k$  και  $\dot{q}_k$  είναι η γενικευμένες συντεταγμένες που περιγράφουν την διαμόρφωση του μορίου και την παραγωγή του στον χρόνο. Οι κλασικές εξισώσεις κινήσεις μπορούν να γράφουν με διάφορους τρόπους. Στον φορμαλισμό της Lagrangian, οι τροχιές  $q(t) (= q_1(t), q_2(t), \dots, q_k(t), \dots)$  ικανοποιούνται από της παρακάτω διαφορικές εξισώσεις.

$$\frac{\partial L}{\partial q_k} = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) \quad (2.3)$$

Όπου το  $L$  είναι η Lagrangian του συστήματος.  $K$  είναι η κινητική ενέργεια και  $V$  η δυναμική,  $L = L(q, \dot{q}, t) \equiv K - V$ . Οι γενικευμένες ορμές  $p_k$  συνδέονται με τις γενικευμένες συντεταγμένες  $q_k$ :

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \quad (2.4)$$

Εναλλακτικά θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε τον Hamiltonian φορμαλισμό. Οι συντεταγμένες και οι ορμές υπάκουε στις εξισώσεις Hamilton:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (2.5)$$

Όπου  $H$  είναι η Hamiltonian του συστήματος και ορίζεται ως μέσω της εξίσωσης:

$$H(p, q) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L \quad (2.6)$$

Εάν η δυναμική ενέργεια  $V$  είναι ανεξάρτητη της ταχύτητας και του χρόνου, τότε η Χαμιλτονιανή είναι ολική ενέργεια του συστήματος:

$$H(p, q) = K(p) + V(q) \quad (2.7)$$

Σε καρτεσιανές συντεταγμένες, η εξίσωση Χάμιλτον γράφεται:

$$\dot{r}_i \equiv v_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad \dot{p}_i = -\nabla_k V \equiv -\frac{\partial V}{\partial r_i} = F_i \quad (2.8)$$

$$m_i \ddot{r}_i \equiv m_i \dot{v}_i = F_i \quad (2.9)$$

Οπού  $F_i$  είναι η δύναμη που δρα πάνω στα άτομα  $i$ . Η επίλυση των εξισώσεων κινήσεις περιλαμβάνει ολοκλήρωση 3N δεύτερης τάξης διαφορική εξίσωση (9) (εξίσωση του Νεύτωνα).

Οι κλασικές εξισώσεις κίνησης, έχουν μερικές ενδιαφέρουσες ιδιότητες, η σημαντικότερη είναι ο νομός της διατήρησης. Ας υποθέσουμε ότι κινητική και δυναμική δεν έχουν άμεση εξάρτηση από τον χρόνο, τότε είναι εύκολο να

επαληθευτεί ότι  $\dot{H} = \frac{dH}{dt}$  είναι μηδέν, δηλαδή η Hamiltonian είναι μια σταθερά της κίνησης. Στους πραγματικούς υπολογισμούς ο νομός της διατήρησης ικανοποιείται αν δεν υφίσταται χρόνος ή ταχύτητα εξαρτώμενη από τις δυνάμεις που δρουν στο σύστημα. Μια δεύτερη ιδιότητα της εξισώσεως Hamilton είναι ότι είναι αντιστρέψιμη στον χρόνο. Αυτό σημαίνει ότι αν αλλάξουμε τα σημεία όλων τις ταχυτήτων τότε, θα προκαλέσουμε στα μόρια να εντοπίσουν της τροχιές που είχαν .

## 2.4 Αλγόριθμος leap-frog

Ο Gromacs σαν προεπιλογή για προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής έχει τον αλγόριθμο leap-frog για την ολοκλήρωση των εξισώσεων κίνησης. Ο αλγόριθμος leap-frog χρησιμοποιεί τις θέσεις  $r$  την χρονική στιγμή  $t$  και τις ταχύτητες  $u$  και την χρονική στιγμή  $t - \frac{1}{2}$ . Αυτό ενημερώνει τις θέσεις  $r$  και τις ταχύτητες  $u$  χρησιμοποιώντας τις δυνάμεις  $F(t)$  που καθορίζονται από τις θέσεις την χρονική στιγμή  $t$ , με την χρήση των παρακάτω σχέσεων :

$$u\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = u\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{\Delta t}{m}F(t) \quad (2.10)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t u\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \quad (2.11)$$

Ο αλγόριθμος παράγει τροχιές που είναι παρόμοιες με τον Verlet αλγόριθμο , του οποίου η ανανέωση των θέσεων γίνεται με την σχέση :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{1}{m}F(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.12)$$

Ο αλγόριθμος είναι τρίτης τάξης για την μεταβλητή  $r$  και είναι χρονικός αντιστρέψιμος. Αυτό είναι το πλεονέκτημα αυτού του αλγορίθμου σε σύγκριση με άλλους αλγόριθμους χρονικής ολοκλήρωσης. Οι εξισώσεις κίνησης τροποποιούνται για σύζευξη θερμοκρασίας και πίεσης και θα επεκταθούν ώστε να περιλαμβάνουν την διατήρηση των περιορισμών .

## 2.5 Μοριακή δυναμική και στατιστικά σύνολα :

Οι μέθοδοι που περιγράφονται πριν για τις λύσεις των εξισώσεων κίνησης του Νεύτωνα είναι μικροκανονική κατάσταση ( NVE). Πρακτικά, συνήθως σε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής πραγματοποιούνται υπό συνθήκες σταθερής πίεσης (P) και θερμοκρασίας (T). Υπάρχουν αρκετές τεχνικές προσομοίωσης

μοριακής δυναμικής υπό ισόχωρες και ισόθερμες συνθήκες. Οι περισσότερες από αυτές αποτελούν έναν αναθεματισμό της εξίσωσης κίνησης Lagrangian που περιλαμβάνει φραγμούς για την θερμοκρασία ( T ) και την πίεση ( P ). Μεταξύ αυτών, η πιο χρησιμοποιημένη μέθοδος είναι η Nose-Hoover .

## 2.6 Σύζευξη θερμοκρασίας :

Ενώ η άμεση χρήση της μοριακής δυναμικής δίνει NVE σύνολο ( σταθερός αριθμός ατόμων, σταθερός όγκος του κουτιού και σταθερή εσωτερική ενέργεια ), οι περισσότερες ιδιότητες που θέλουμε να υπολογίσουμε υπό σταθερή θερμοκρασία ( NVT σύνολο και NPT υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ). Ο gromacs μπορεί να χρησιμοποιήσει αλγορίθμους ασθενής σύζευξης όπως ο Berendsen, ευρείας σύζευξης όπως ο Nose-Hoover ή έναν αλγόριθμο velocity-rescaling για προσομοίωση σταθερής θερμοκρασίας.

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για τους οποίους είναι απαραίτητο να έχουμε σταθερή θερμοκρασία στο σύστημα (ολίσθηση κατά τη διάρκεια της ισορροπίας , ως αποτέλεσμα αυτού είναι μια δύναμη αποκοπής και ολοκλήρωση σφαλμάτων, θέρμανση λόγω εξωτερικών δυνάμεων και δυνάμεων τριβής) αλλά αυτό δεν είναι απολύτως σωστό να γίνεται από θερμοδυναμική άποψη και σε ορισμένες περιπτώσεις έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας αντί του υποκείμενου προβλήματος (αποκλίσεις από τη φυσική στη δυναμική του συστήματος ). Για μεγάλα συστήματα, τα λάθη στην συλλογή των μέσων ορών και σε δομικές ιδιότητες προκύπτουν από την χρήση του έλεγχου της θερμοκρασίας για την αφαίρεση αργών μετατοπίσεων.

## 2.7 Θερμοστάτης Nose-Hoover :

Ο Nose εισήγαγε ένα ακόμα βαθμό ελευθερίας,  $s$  στην Lagrangian. Η παράμετρος  $s$  έχει τον ρόλο ενός λουτρού θερμότητας, με στόχο να αποσβέσει τις αποκλίσεις της θερμοκρασίας και να την διατηρεί στη επιθυμητά επίπεδα. Αυτό απαιτεί την προσθήκη του στην συνολική ενεργεία και προσθέτει και ένα επιπλέον δυναμικό :

$$V_s = gk_B T lns \quad (2.13)$$

Και η κινητική ενέργεια παίρνει την μορφή :

$$K_s = \frac{Q}{2} \left( \frac{\dot{s}}{s} \right)^2 = \frac{p_s^2}{2Q} \quad (2.14)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις,  $g$  είναι οι συνολικοί βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, σε ένα σύστημα με περιορισμούς στο μήκος δεσμού :

$$g = 3N_{atom} - N_{bonds} - 3 \quad (2.15)$$

Όπου  $N_{atom}$  είναι τα συνολικά άτομα του συστήματος και  $N_{bonds}$  το σύνολο των δεσμών στο σύστημα. Η τιμή 3 αφαιρείται από τον υπολογισμό του  $g$  ώστε η συνολική ορμή στο κουτί προσομοίωσης να είναι 0 υπό περιοδικές συνθήκες.  $Q$  και  $p_s$ , αντιπροσωπεύουν την «αποτελεσματική μάζα» και την ορμή αντίστοιχα και συνδέονται με τον νέο βαθμό ελευθερίας  $s$ . Οι εξισώσεις κίνησης που προέρχονται από την Lagrangian του εκτεταμένου συνόλου, περιλαμβάνουν τον βαθμό ελευθερίας  $s$ . Συνεπώς καταλήγουμε στην τελική μορφή σύμφωνα με την ανάλυση του Hoover :

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (2.16)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} - \frac{\dot{s}}{s} p_i \quad (2.17)$$

$$\dot{p}_i = \left( \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - gk_B T \right) / Q, \quad \dot{p}_s = Q \frac{\dot{s}}{s} \quad (2.18)$$

Ένα σημαντικό αποτέλεσμα της ανάλυσης του Hoover είναι ότι το σύνολο των εξισώσεων κίνησης είναι μοναδικό, υπό την έννοια ότι καμία άλλη εξίσωση της ίδιας μορφής μπορεί να οδηγήσει σε κανονική κατανομή.

Η συνολική Hamiltonian του συστήματος η οποία πρέπει να διατηρηθεί κατά την διάρκεια της προσομοίωσης είναι :

$$H_{Nose-Hoover} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + V(r^N) + gk_B T \ln s + \frac{p_s^2}{2Q} \quad (2.19)$$

Για την κατασκευή προσομοίωσης μοριακής δυναμικής υπό σταθερή πίεση, ανάλογη της αναδιατύπωσης της Lagrangian, προτάθηκε από τον Andersen. Η μέθοδος σταθερής πίεσης του Andersen επιτρέπει στο κουτί προσομοίωσης να έχει

ισότροπες αλλαγές. Αργότερα ο Hoover σε συνδυασμό με αυτήν την μέθοδο και με τη μέθοδο ισόθερμης μοριακής δυναμική που περιγράφεται παραπάνω για να παρέχει ένα σύνολο εξισώσεων για προσομοίωση μοριακή δυναμικής σε NPT συλλογή. Οι Parrinello και Rahman επέκτειναν την μέθοδο του Andersen, για να επιτρέπουν αλλαγές όχι μόνο στο μέγεθος, αλλά και στο σχήμα του κουτιού προσομοίωσης. Αυτό είναι σημαντικό σε προσομοίωση στερεών όπως κρυσταλλικά πολυμερή, δεδομένο ότι επιτρέπει την αλλαγή φάσης στην προσομοίωση, που αφορούν αλλαγές στις διαστάσεις και στις γωνίες στην μοναδιαία κυψελίδα.

$$\mu_{ij} = \delta_{ij} - \frac{n_{pc}\Delta t}{3T_p} B_{ij} \{P_{oij} - P_{ij}(t)\} \quad (2.20)$$

Όπου  $\beta$  είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα του συστήματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι η διαγώνιος ενός πίνακα, με το στοιχείο της διαγωνίου την οποία γενικά δεν γνωρίζουμε .

## 2.8 Σύζευξη πίεσης

Με το ίδιο σκεπτικό που χρησιμοποιήσαμε στην σύζευξη θερμοκρασία, το σύστημα μπορεί να χρησιμοποιήσει ένα «λουτρό πίεσης». Ο Gromacs υποστηρίζει διάφορους αλγορίθμους όπως ο Berendsen, Parrinello –Rahman και άλλους, ανάλογα με τις ανάγκες του συστήματος.

## 2.9 Μπαροστάτης Parrinello – Rahman :

Σε περίπτωση όπου οι διακυμάνσεις της πίεσης ( $P$ ) και του όγκου ( $V$ ) είναι σημαντική και καθοριστική (π.χ. υπολογισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων), ειδικά για μικρά συστήματα, μπορεί να είναι πρόβλημα. Αυτό γιατί το ακριβές σύνολο δεν είναι σωστά καθορισμένο για το σύστημα ασθενής σύζευξης και ότι δεν προσομοιώνεται το πραγματικό NPT σύνολο .

Ο Gromacs υποστηρίζει για σταθερή πίεση, διάφορους μπαροστάτες, αυτός που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα εργασία είναι ο Parrinello-Rahman, ο οποίος είναι παρόμοιος με την σύζευξη θερμοκρασίας του Nose-Hoover και θεωρητικά δίνει ένα πραγματικό NPT σύνολο. Με τον μπαροστάτη Parrinello-Rahman, τα διανύσματα του κουτιού προσομοίωσης που παρουσιάζονται στον πίνακα  $b$  υπακούνε τη μήτρα εξισώσεων κίνησης.

$$\frac{db^2}{dt^2} = VW^{-1} b'^{-1}(P - P_{ref}) \quad (2.21)$$

Όπου  $V$  είναι ο όγκος του κουτιού,  $W$  είναι ένας πίνακας παραμέτρων που καθορίζει την ισχύ της σύζευξης. Οι πίνακες  $P$  και  $P_{ref}$  είναι η πίεση που έχει το σύστημα και η πίεση αναφοράς .

Οι εξισώσεις κίνησης για σωματίδια επίσης αλλάζουν, όπως και στην σύζευξη Nose-Hoover. Στις περισσότερες περιπτώσεις, μπορούμε να συνδυάσουμε τον Parrinello-Rahman μαροστάτη με τον Nose-Hoover θερμοστάτη. Οπότε η τροποποίηση Parrinello-Rahman:

$$\frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = \frac{F_i}{m_i} - M \frac{dr_i}{dt} \quad (2.22)$$

$$M = b^{-1} \left[ b \frac{db'}{dt} + \frac{db}{dt} b' \right] b'^{-1} \quad (2.23)$$

Όπου  $W^{-1}$  είναι ο αντίστροφος πίνακας των μαζών και καθορίζει την ισχύ της σύζευξης και πώς παραμορφώνεται το κουτί. Ο περιορισμός για το κουτί είναι ότι ο πίνακας  $W^{-1}$  είναι μηδέν. Δεδομένο ότι η ισχύς της σύζευξης εξαρτάται από το μέγεθος του κουτιού, όπου ο Gromacs το κάνει αυτόματα. Το μόνο που χρειάζεται ο χειριστής να κάνει είναι να δώσει στο πρόγραμμα την ισόθερμη συμπιεστότητα ( $\beta$ ) και την σταθερά πίεση συνεχούς χρόνου ( $T_p$ ) στον αρχείο εισόδου (input file). ( $L$  είναι το μεγαλύτερο στοιχείο του κουτιού του πίνακα).

$$(W^{-1})_{ij} = \frac{4\pi^2 \beta_{ij}}{3T_p^2 L} \quad (2.24)$$

Όπως στον θερμοστάτη Nose-Hoover , θα πρέπει να συνειδητοποιήσουμε ότι η σταθερά χρόνου σύζευξης στο θερμοστάτη Parrinello-Rahman δεν είναι ίση με τον χρόνο χαλάρωσης, που χρησιμοποιείται στον αλγόριθμο σύζευξης πίεσης του Berendsen. Στις περισσότερες φορές θα χρειαστεί, 4 με 5 φορές μεγαλύτερη χρονική σταθερά. Αν η πίεση είναι μακριά από την ισορροπία, η σύζευξη Parrinello-Rahman μπορεί να οδηγήσει το κουτί προσομοίωσης σε μεγάλες ταλαντώσεις, με αποτέλεσμα να διαλυθεί το σύστημα που προσομοιώνουμε. Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να αυξήσουμε την σταθερά χρόνου ή καλύτερα να χρησιμοποιήσουμε σύστημα

ασθενούς σύζευξης. Όταν το σύστημα έχει πλέον ισορροπήσει και έχουμε την επιθυμητή πίεση μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον μαροστάτη Parrinello-Rahman. Επιπλέον αν χρησιμοποιήσουμε τον αλγόριθμο Leap-frog, η πίεση την χρονική στιγμή  $t$  δεν είναι διαθέσιμη πάρα μόνο μετά το βήμα ολοκλήρωσης, γεγονός που καθιστά τον αλγόριθμο όχι άμεσα αντιστρέψιμο και να μην είναι κατάλληλος για υψηλή ακρίβεια σε υπολογισμούς θερμοδυναμικών ιδιοτήτων .

## 2.10 Αλγόριθμος περιορισμών (constraint algorithm) :

Gromacs υποστηρίζει δυο αλγόριθμους από προεπιλογή : τον LINCS και τον SHAKE. Οι αλγόριθμοι περιορισμών χρησιμοποιούνται ώστε να κρατάμε σταθερές τις αποστάσεις μεταξύ των δεσμών (να δαπανάται λιγότερος υπολογιστικός χρόνος στον υπολογισμό δυνάμεων λόγω των ταλαντώσεων των δέσμιων) του συστήματος με σκοπό να αφαιρέσουμε μερικούς βαθμούς ελευθερίας. Έτσι μας δίδεται η δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε μεγαλύτερους χρόνους ολοκλήρωσης (περίπου 2 fs).

## 2.11 SHAKE:

Ο αλγόριθμος SHAKE αλλάζει ένα σύνολο από συντεταγμένες  $r'$  χωρίς περιορισμούς σε ένα σύνολο συντεταγμένων  $r''$ , που πληρούν μια λίστα από περιορισμό αποστάσεων , χρησιμοποιώντας ένα σύνολο  $r$  ως αναφορά :

$$SHAKE(r' \rightarrow r''; r) \quad (2.25)$$

Η ενέργεια αυτή, είναι αποτέλεσμα της επίλυσης μιας σειράς πολλαπλασιαστών της Lagrange στις περιορισμένες εξισώσεις κινήσης. Ο SHAKE χρησιμοποιεί μια σχετική ανοχή  $\Theta$  θα συνεχίσει έως ότου όλοι οι περιορισμοί ικανοποιούνται εντός της εν λόγω σχετική ανοχής. Ένα μήνυμα ότι υπάρχει σφάλμα δίνεται όταν ο αλγόριθμος SHAKE δεν μπορεί να επαναφέρει τις συντεταγμένες ή ο αριθμός των επαναλήψεων ξεπεραστεί . Ας υποθέσουμε ότι οι εξισώσεις κινήσεις πρέπει να πληρούν έναν  $K$  ολονομικό περιορισμό :

$$\sigma_K(r_1 \dots r_N)^2 = 0 ; k = 1 \dots K \quad (2.26)$$

Για παράδειγμα ,  $(r_1 - r_2)^2 - b^2 = 0$  . Τότε οι δυνάμεις ορίζονται ως :



$$-\frac{\partial}{\partial r_i} \left( V + \sum_{k=1}^K \lambda_k \sigma_k \right) \quad (2.27)$$

Όπου το  $\lambda_k$  είναι οι πολλαπλασιαστές Lagrange που πρέπει να επιλυθούν για την εκπλήρωση της εξίσωσης περιορισμού. Το άθροισμα στο δεύτερο μέρος καθορίζει τις δυνάμεις περιορισμού  $G_i$  που ορίζονται :

$$G_i = - \sum_{k=1}^K \lambda_k \frac{\partial \sigma_k}{\partial r_i} \quad (2.28)$$

Η μετατόπιση λόγω του περιορισμού των δυνάμεων στους αλγόριθμους Leap-frog και Verlet velocity είναι ίση  $(G_i/m_i)\Delta t^2$ . Η επίλυση των πολλαπλασιαστών της Lagrange απαιτεί τη λύση ενός συνόλου συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων δευτέρου βαθμού. Αυτές επιλύονται από τον αλγόριθμο SHAKE. Για την περίπτωση των άκαμπτων μορίων που πολύ συχνά αποτελούν τα περισσότερα συστήματα προσομοίωσης προτείνεται ο αλγόριθμος SETTLE.

## 2.12 Αλληλεπιδράσεις και πεδία δύναμης :

Υπάρχουν διάφορα πεδία δύναμης που χρησιμοποιούν διαφορετικές συναρτήσεις. Ο Gromacs υποστηρίζει αρκετές συναρτήσεις, για μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις και δεσμικές όπως οι διέδρες. Η συνάρτηση του δυναμικού αποτελείται από τρία μέρη :

1. Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις : τα δυναμικά που έχει διαθέσιμα ο Gromacs είναι Lenard-Jones, Buckingham, Coulomb ή κάποιο τροποποιημένο Coulomb.
2. Δεσμικές αλληλεπιδράσεις : οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν τους δεσμούς και τις εκτάσεις τους, τις γωνίες και τις κάμψεις και τις διέδρες γωνίες.
3. Οι περιορισμοί : περιλαμβάνουν τις θέσεις των ατόμων, τους δεσμούς, τις απόσβεσης, τις γωνίες και τις διέδρες .

### 2.13 Μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις

Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις στον Gromacs είναι αθροίσματα ζευγών και κεντροσυμμετρικές :

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} V_{ij}(\vec{r}_{ij}) \quad (2.29)$$

$$\vec{F}_i = - \sum_j \frac{dV_{ij}(\vec{r}_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} = - \vec{F}_j \quad (2.30)$$

Οι μη δεσμικές αλληλεπίδρασης περιέχουν έναν απωστικό όρο, έναν όρο διασποράς, καθώς και έναν όρο Coulomb. Για τον απωστικό και τον όρο διασποράς μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το δυναμικό Lenard –Jones (6-12 αλληλεπίδραση) ή το δυναμικό Buckingham (EXP -6 αλληλεπίδραση). Επιπλέον τα φορτισμένα (μερικώς) άτομα αλληλεπιδρούν μέσω Coulomb.

### 2.14 Δυναμικό Lennard-Jones

Το δυναμικό Lenard-Jones μεταξύ δυο ατόμων είναι :

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \frac{C_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}^6}{r_{ij}^6} \quad (2.31)$$

Όπου  $C_{ij}^{12}$  και  $C_{ij}^6$  εξαρτάται από το ζεύγος των τύπων ατόμων που αλληλεπιδρούν.

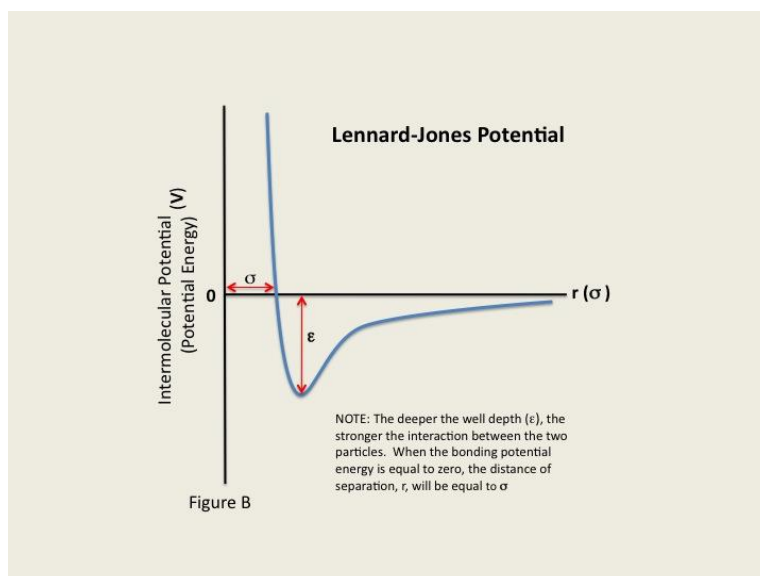
Η δύναμη που προέρχεται από το δυναμικό είναι :

$$\vec{F}_i(r_{ij}) = \left( 12 \frac{C_{ij}^{12}}{r_{ij}^{13}} - 6 \frac{C_{ij}^6}{r_{ij}^7} \right) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.32)$$

Το δυναμικό Lennard-Jones μπορεί επίσης να γραφτεί με την μορφή :

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2.33)$$

Όπου το  $\sigma$  είναι η ελάχιστη απόσταση που μπορούν να βρεθούν δυο άτομα και το δυναμικό να είναι 0 και  $\varepsilon$  είναι το βάθος του πηγαδιού στο σημείο ισορροπίας όπως βλέπουμε και στην εικόνα 2.4 :



Εικόνα 2.4 : Η γραφική παράσταση του δυναμικού Lennard-Jones.

Ο Gromacs για να κατασκευάσει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών τύπων ατόμων, χρησιμοποιεί 3 κανόνες συνδυασμού :

1. Με γεωμετρικούς μέσους :  $C_{ij}^{(6)} = (C_{ii}^{(6)} C_{jj}^{(6)})^{1/2}$  ,  $C_{ij}^{(12)} = (C_{ii}^{(12)} C_{jj}^{(12)})^{1/2}$
2. Με το κανόνα Lorentz-Berthelot, δηλαδή αριθμητικού μέσου για το  $\sigma_{ij}$  και γεωμετρικού μέσου για το  $\epsilon_{ij}$  :  $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$ ,  $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$
3. Και για το πεδίο δύναμης OPSL γεωμετρικός μέσος για τα  $\epsilon$  και  $\sigma$  :  

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}, \epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$$

### 2.17 Αλληλεπιδράσεις Coulomb :

Οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ δυο φορτισμένων σωματιδίων δίδονται από το έξης δυναμικό :

$$V_C(r_{ij}) = f \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \quad (2.34)$$

Όπου  $\epsilon_r$  είναι η διηλεκτρική σταθερά  $r_{ij}$  είναι το μέτρο του διανύσματος  $r$  που είναι η απόσταση μεταξύ των δυο σωματιδίων και  $f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 138,935485$ , και οι δυνάμεις που προκύπτουν από το δυναμικό είναι :

$$\vec{F}_i(\vec{r}_{ij}) = f \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}^2} \vec{r}_{ij} \quad (2.35)$$

## 2.18 Δεσμικές αλληλεπιδράσεις :

Οι δεσμικές αλληλεπιδράσεις δεν εξαιρούνται από τις αλληλεπιδράσεις ζευγών, αλλά περιλαμβάνουν και 3 and 4 body αλληλεπιδράσεις : είναι οι δεσμοί (2-body) , οι γωνίες μεταξύ 2 δεσμών (3-body) και οι διέδρες γωνίες (4- body). Επίσης υπάρχει και μια ειδική περίπτωση διέδρης (Improper dihedral) που χρησιμοποιείται σαν μια δύναμη για τα άτομα να παραμένουν στο ίδιο επίπεδο (χρήσιμο για αρωματικές ενώσεις και αμινοξέα) ή να αποτρέψει διαμόρφωση σε αντίθετη συμμετρία (mirror image).

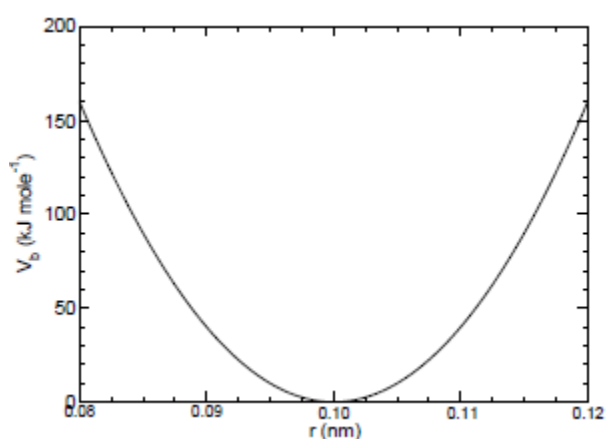
### 2.18.1 Αρμονικός ταλαντωτής

Το δυναμικό έκτασης μεταξύ δυο ατόμων  $i$  και  $j$  που έχουν χημικό δεσμό δίδεται από την σχέση 40 :

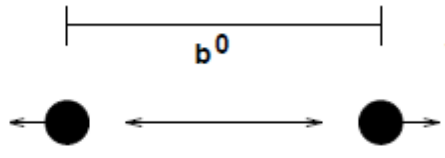
$$V_b = \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij})^2 \quad (2.36)$$

Όπου  $r_{ij}$  είναι το μήκος δεσμού κατά την δόνηση,  $b_{ij}$  είναι το μήκος δεσμού στο σημείο ισορροπίας,  $k_{ij}$  είναι η σταθερά του ελατήριου που έχει σχέση με την φύση του δεσμού. Οι δυνάμεις δίδονται :

$$\vec{F}_i(\vec{r}_{ij}) = k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.37)$$



Εικόνα 2.5: Δυναμικό του αρμονικού ταλαντωτή.



Εικόνα 2.6: Αναπαράσταση της δόνησης έκτασης μεταξύ δύο ατόμων.

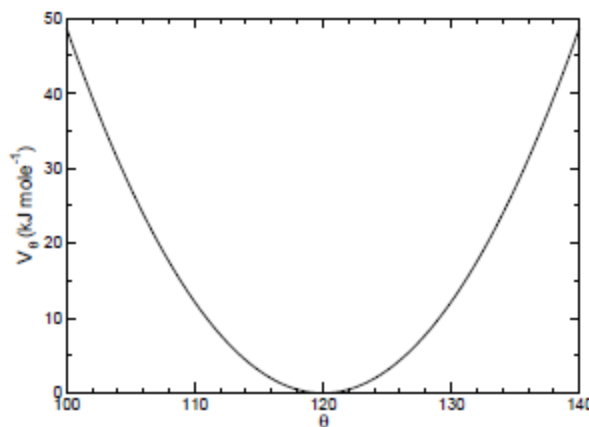
Ένα πρόβλημα του μοντέλου του αρμονικού ταλαντωτή είναι ότι δεν προβλέπει την καταστροφή ενός χημικού δεσμού, οπότε ένα άλλο δυναμικό που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε είναι το δυναμικό Morse .

### 2.18.3 Αρμονικός ταλαντωτής κάμψης

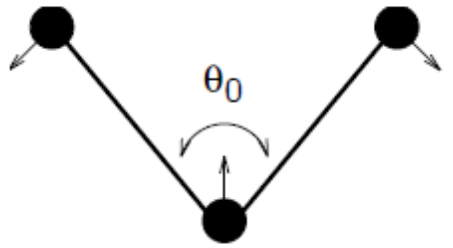
Το δυναμικό της δόνησης κάμψης μεταξύ ενός ζευγαριού 3 ατόμων  $i-j-k$  που σχηματίζουν μια γωνιά  $\theta_{ijk}$  οπου δίνεται στην σχέση 2.38 :

$$V_a = \frac{1}{2} k_{ijk}^{\theta} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^o)^2 \quad (2.38)$$

Αφού είναι ένας αρμονικός ταλαντωτής η γραφική απεικόνιση της δυναμικής ενέργειας θα είναι όμοια με την εικόνα 2.5 αλλά θα είναι συνάρτηση της γωνιάς  $\theta$  όπως αναπαριστάται στην εικόνα 2.7.



Εικόνα 2.7:η γραφική παράσταση του δυναμικού του αρμονικού ταλαντωτή για την κάμψη δεσμών τριών ατόμων



Εικόνα 2.8 : αναπαράσταση κάμψης ενός δεσμού

Οι δυνάμεις υπολογίζονται από το κανόνα της αλυσίδας :

$$\vec{F}_i = -\frac{dV_a(\theta_{ijk})}{d\vec{r}_i} \quad (2.39)$$

$$\vec{F}_k = -\frac{dV_a(\theta_{ijk})}{d\vec{r}_j} \quad (2.40)$$

$$\vec{F}_j = -\vec{F}_i - \vec{F}_k \quad (2.41)$$

Και η γωνία  $\theta$  υπολογίζεται από την σχέση 2.42 :

$$\theta_{ijk} = \cos^{-1} \frac{(\vec{r}_{ij} \vec{r}_{kj})}{[r_{ij}][r_{kj}]} \quad (2.42)$$

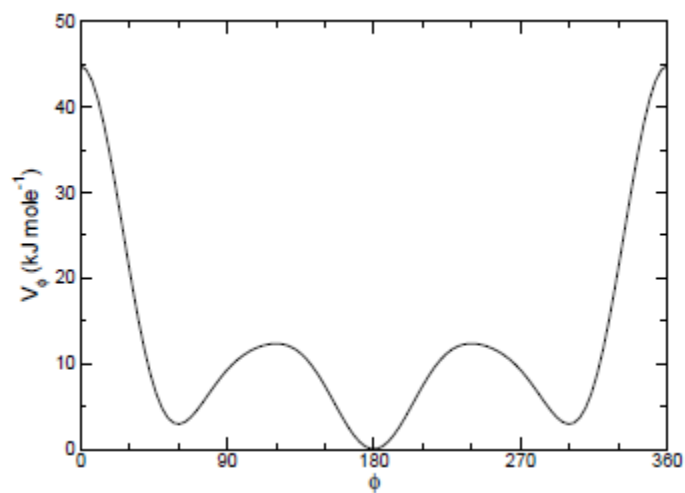
Με την αρίθμηση  $i, j, k$  όπου το  $j$  είναι το κεντρικό άτομο, το  $i$  και  $k$  είναι τα άτομα στα άκρα.

### 2.18.3 Λιέδρες γωνίες : δυναμικό Ryckaet – Bellemas :

Για τα αλκάνια ένα σύνηθες δυναμικό που χρησιμοποιείται είναι το Ryckaet Bellemas το οποίο δίδεται από την σχέση 2.43 :

$$V_{rb}(\Phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\Psi))^n, \quad \Psi = \Phi - 180^\circ \quad (2.43)$$

Επίσης στο δυναμικό Ryckaet –Bellemas χρησιμοποιούμε τη «διαμόρφωση των πολυμερών», δηλαδή το  $\Psi_{trans} = 0^\circ$  .



Εικόνα 2.9 : Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού Ryskaet Bellemas.

### Κεφάλαιο 3 : Λεπτομέρειες προσομοίωσης.

Οι προσομοιώσεις που εκτελεστήκαν με υπολογιστικά πακέτα Gromacs 4.6.4 και Gromacs 5.0.1. Η μέθοδος προσομοίωσης είναι μοριακή δυναμική με την χρήση του αλγορίθμου leap-frog και βήμα ολοκλήρωσης 2 fs για το PEO bulk και 1fs για τα υβριδικά συστήματα, όλες οι προσομοιώσεις ήταν NPT υπό συνθήκες  $P=1\text{atm}$  με την χρήση του μπαροστάτη Parrinello-Rahman και χρόνο σύζευξης τα 5 ps και συμπίεστικότητα  $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ . Επίσης, προσομοιώσαμε σε θερμοκρασιακό εύρος  $T = 285\text{K} - 330\text{K}$  με την χρήση του θερμοστάτη Nose-Hoover με χρόνο σύζευξης 2.5 ps. Το πεδίο δύναμης που επιλέξαμε για τις προσομοιώσεις ήταν το modified TraPPE UA το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί από Hong, Παναγιωτόπουλος [21,22]. Το μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε έχει τρία ειδή ενοποιημένων ατόμων στις αλυσίδες ( CH3, CH2, O). Οι αλυσίδες του PEO που προσομοιώσαμε ήταν δεκαμερές,  $\text{CH}_3-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_9-\text{O}-\text{CH}_3$ , για το Buck PEO είχαμε 48 αλυσίδες. Για τις σειρές υβριδικών συστημάτων είχαμε 2304 και 384 αλυσίδες αντίστοιχα. Για τις μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις, οι παράμετροι των δυναμικών αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα 3.1, όπου για τον υπολογισμό των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων και των ηλεκτροστατικών υπολογίζεται στο μισό (fudge LJ=0.5, fudge Coulomb =0.5). Για τα ζεύγη των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων, χρησιμοποιούμε τον κανόνα Lorentz-Berthelot δηλαδή τον αριθμητικό μέσο για το  $\sigma_{ij}$  και τον γεωμετρικό μέσο για το  $\epsilon_{ij}$ . Οι αλληλεπιδράσεις τύπου Lenard Jones μετά από απόσταση 0,9 nm έχουν μηδενική τιμή, επίσης για τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μακρινής εμβέλειας, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος PME (particle mesh Ewald), χρησιμοποιώντας παρεμβολή τέταρτης τάξης και απόσταση πλέγματος Fourier 0.12 nm.

Τύπος ατόμου	$\epsilon(\text{KJ/mol})$	$\sigma(\text{nm})$	Q(e)
CH3	0.8148	0.375	0.250
CH2	0.3825	0,395	0.250
O	0.4593	0.280	-0.5

Πίνακας 3.1 : Οι παράμετροι για το δυναμικό Lenard jones και τα φόρτια για το δυναμικό Coulomb για το PEO

Για της δεσμικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνουμε υπόψη μας αλληλεπιδράσεις μέχρι 3 δεσμούς (αλληλεπιδράσεις τύπου 1-2, 1-3 και 1-4), δηλαδή αλληλεπιδράσεις δόνησης, έκτασης, κάμψης και διέδρων γωνιών. Η έκταση των δεσμών περιγράφεται



από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή, ομοίως και για τις κάμψεις των δεσμών, η αποστάσεις των δεσμών είναι σταθερές με την χρήση του αλγορίθμου Shake με σχετική ανοχή  $10^{-4}$ . Οι σταθερές που χρησιμοποιηθήκαν παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες :

$$V_b = \frac{1}{2} k_{ij}^b (r_{ij} - b_{ij})^2 \quad (3.1)$$

Τύπος ατόμων	$K_b(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2})$	$b_o(\text{nm})$
C-C	217700.0	0.154
C-O	267900.0	0.141

Πίνακας 3.2 : Το δυναμικό του αρμονικού ταλαντωτή για τις δονήσεις έκτασης και οι παράμετροι.

$$V_a = \frac{1}{2} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^o)^2 \quad (3.2)$$

Τύπος ατόμων	$K_\theta(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2})$	$\Phi(\text{deg})$
C-C-O	418.218	112
C-O-C	502,194	112

Πίνακας 3.3 : Το δυναμικό του αρμονικού ταλαντωτή για την κάμψη των δεσμών και οι παράμετροι.

Για τις διέδρες γωνίες χρησιμοποιήσαμε τις τιμές από την βιβλιογραφία και κάναμε γραφική προσαρμογή με την διέδρη Ryckaet – Bellemas. Στο μοντέλο που χρησιμοποιήσαμε από την βιβλιογραφία [21,22] και στην τροποποίηση που κάναμε έχουμε ένα 1% - 2% υποεκτίμηση της πυκνότητας του bulk PEO σε σχέση με της πειραματικές τιμές αντίστοιχα [21,22,20,24].

$$V_{rb}(\Phi_{ijkl}) = \sum_{n=0}^5 C_n (\cos(\Psi))^n, \Psi = \Phi - 180^\circ \quad (3.3)$$

	C <sub>n</sub> (KJ*mol <sup>-1</sup> )					
Τύπος ατόμων	n=0	1	2	3	4	5
C-O-C-C	1.60941	19.79231	-7.82474	-15.72474	6.43215	-4.5435
O-C-C-O	2.22267	17.03651	8.29835	-31.2451	5.13025	-1.91522

Πίνακας 3.4 :Το δυναμικό Ryckaet – Bellemas και οι παράμετροι.

Όσο για το νανοσωματίδιο σίλικας (SiO<sub>2</sub>) χρησιμοποιήσαμε το μοντέλο όπως έχει χρησιμοποιηθεί από τον Δοξαστάκη [25], το οποίο είναι ένα πλήρες ατομιστικό μοντέλο με τρία είδη ατόμων (Si, O, H). Το νανοσωματίδιο είναι σχεδόν σφαιρικό, έχει μια ακτίνα R= 2nm και αποτελείται από 3069 άτομα. Οι μη δεσμικές αλληλεπιδράσεις των ατόμων περιγράφονται από αλληλεπιδράσεις τύπου Lenard Jones και οι παράμετροι αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα. Επίσης, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ήταν PME και τα φόρτια αναγράφονται στον πίνακα 3.5. Ομοίως με το PEO bulk για τα ζεύγη των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων χρησιμοποιούμε τον κανόνα Lorentz-Berthelot, δηλαδή τον κανόνα αριθμητικού μέσου για το  $\sigma_{ij}$  και τον κανόνα του γεωμετρικού μέσου για το  $\epsilon_{ij}$ . Οι αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων με το νανοσωματίδιο περιγράφονται από Lenard Jones δυναμικό.

Τύπος ατόμου	$\epsilon(\text{KJ/mol})$	$\sigma(\text{nm})$	$Q(e)$
SI	2,5104	0.392	1.020
O	0.636	0.3154	-0.510
H	0.092	0.2352	0.255

Πινάκας 3.5 : Οι παράμετροι για το δυναμικό Lenard Jones και τα φόρτια για το δυναμικό Coulomb του νανοσωματιδίου.

Για τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις του νανοσωματιδίου, λαμβάνουμε υπόψη μας αλληλεπιδράσεις απόστασης ατόμων έως 2 δεσμών. Οι δεσμοί έκτασης και οι κάμψεις των δεσμών περιγράφονται από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή και οι παράμετροι δίνονται στον παρακάτω πίνακα 3.6.

Τύπος ατόμων	$K_b(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2})$	$b_o(\text{nm})$
Si-O	323984.0	0.163
O-H	533549.0	0.141

Πινάκας 3.6: Οι παράμετροι για τους δεσμούς έκτασης του νανοσωματιδίου.

Τύπος ατόμων	$K_\theta(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{rad}^{-2})$	$\Phi(^{\circ})$
Si-O-Si	209.6	144
O-Si-O	469.72	109.47
Si-O-H	228.84	119.52

Πινάκας 3.7 : Παράμετροι για τη δόνηση κάμψης του νανοσωματιδίου.

### 3.1 Διαδικασία δημιουργίας προσομοιώσεων παραγωγής.

#### 3.1.1 PEO bulk

Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για την δημιουργία των προσομοιώσεων παραγωγής είναι το εξής :

- a) Σχεδιάζουμε μια αλυσίδα και την προσομοιώνουμε σε ένα, μεγάλο σε σχέση με την αλυσίδα, κουτί προσομοίωσης και σε σχετικά σε μεγάλη θερμοκρασία  $T=450\text{ K}$  με NVT run με μέθοδο Cut-off για τα ηλεκτροστατικά.
- b) Δημιουργήσαμε είδωλα της αλυσίδας αυτής αντιγράφοντάς την στο χώρο μέσα στο κουτί προσομοίωσης (ανάλογα τελικό αριθμό αλυσίδων που επιθυμούμε).
- c) Προσομοιώνουμε αυτές τις μερικές αλυσίδες με NVT run σε θερμοκρασία  $T=450\text{ K}$ , με μέθοδο για τα ηλεκτροστατικά Cut-off.
- d) Το αποτέλεσμα αυτής της προσομοίωσης με την χρήση μιας εντολής του gromacs, την genconf δημιουργούμε ένα σύστημα με ένα κουτί προσομοίωσης διπλάσιο σε κάθε διάσταση και με 8 φορές περισσότερες αλυσίδες.
- e) Κάνουμε ένα equilibration run NPT σε θερμοκρασία  $T=450\text{ K}$  μέχρι το σύστημα να φτάσει στην πυκνότητα ισορροπίας, χρησιμοποιώντας μέθοδο για τα ηλεκτροστατικά, την Cut-off.
- f) Έπειτα φτιαχτούμε ένα καινούργιο equilibration run στην θερμοκρασία που θέλουμε να προσομοιώσουμε, χρησιμοποιώντας μέθοδο για τα ηλεκτροστατικά, την PME.
- g) Εκτελούμε την προσομοίωση παραγωγής για τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο που χρειάζεται, με βήμα ολοκλήρωσης 2 fs.

Ακλουθώντας τις παραπάνω διαδικασίες, έγιναν τέσσερις προσομοιώσεις για το Bulk PEO.

Πληροφορίες για αυτές τις προσομοιώσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 3.8.

Θερμοκρασία (K)	Βήμα ολοκλήρωσης (fs)	Συχνότητα χρόνου αποθήκευσης συντεταγμένων (ps)	Συνολικός υπολογιστικός χρόνος (ns)
330	2	20	20
318	2	20	20
300	2	20	20
285	2	30	60

Πίνακας 3.8: Δεδομένα προσομοίωσης για το PEO bulk.

### 3.1.2 Μήτρα PEO με νανοσωματίδια οξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>).

Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη δημιουργία των προσομοιώσεων παραγωγής είναι το εξής :

- a) Με την χρήση ενός κώδικα σε γλώσσα Fortran, μεγαλώσαμε το κουτί προσομοίωσης από όλες τις πλευρές με τέτοιο τρόπο ώστε η πολυμερική μήτρα να ανοίξει και να τοποθετηθεί σε όλες τις ακμές του κουτιού προσομοίωσης. Έπειτα εισάγουμε το νανοσωματίδιο στο κέντρο του κουτιού προσομοίωσης.
- b) Εκτελούμε ένα equilibration run NPT με σκοπό το σύστημα να φτάσει την πυκνότητα ισορροπίας, χρησιμοποιώντας μέθοδο για τα ηλεκτροστατικά, την Cut-off. Ο λόγος που χρησιμοποιούμε αυτήν την μέθοδο είναι για να φτάσουμε πιο γρήγορα στην πυκνότητα ισορροπίας. Επιπρόσθετα να αναφέρουμε σε αυτό το σημείο ότι αν εκτελούσαμε την διαδικασία με PME θα ξοδεύαμε πολύ περισσότερο υπολογιστικό χρόνο.
- c) Εκτελούμε ένα equilibration run NPT με σκοπό να ρυθμιστεί το μέγεθος του κουτιού, χρησιμοποιώντας μέθοδο για τα ηλεκτροστατικά, την PME. Στόχος αυτής της διαδικασίας είναι η διόρθωση της πυκνότητας ισορροπίας του συστήματός μας.

- d) Εκτελούμε την προσομοίωση παραγωγής για τον απαιτούμενο χρόνο ο οποίος είναι μεγαλύτερος από αυτόν που απαιτείται για το bulk με βήμα ολοκλήρωσης 1 fs.

Θερμοκρασία (K)	Βήμα ολοκλήρωσης (fs)	Συχνότητα χρόνου αποθήκευσης (ps)	Συνολικός υπολογιστικός χρόνος (ns)
330	1	20	20
318	1	20	20
300	1	20	80
285	1	100	122

Πίνακας 3.9: Δεδομένα προσομοιώσεων συστήματος Silica NP / PEO 5% w/w

Θερμοκρασία (K)	Βήμα ολοκλήρωσης (fs)	Συχνότητα χρόνου αποθήκευσης (ps)	Συνολικός υπολογιστικός χρόνος (ns)
330	1	10	50
318	1	20	30
300	1	20	40
285	1	20	138,7

Πίνακας 3.10 : Δεδομένα προσομοιώσεων συστήματος Silica NP / PEO 23% w/w.

## Κεφάλαιο 4 : Αποτελέσματα του Poly(ethylene oxide).

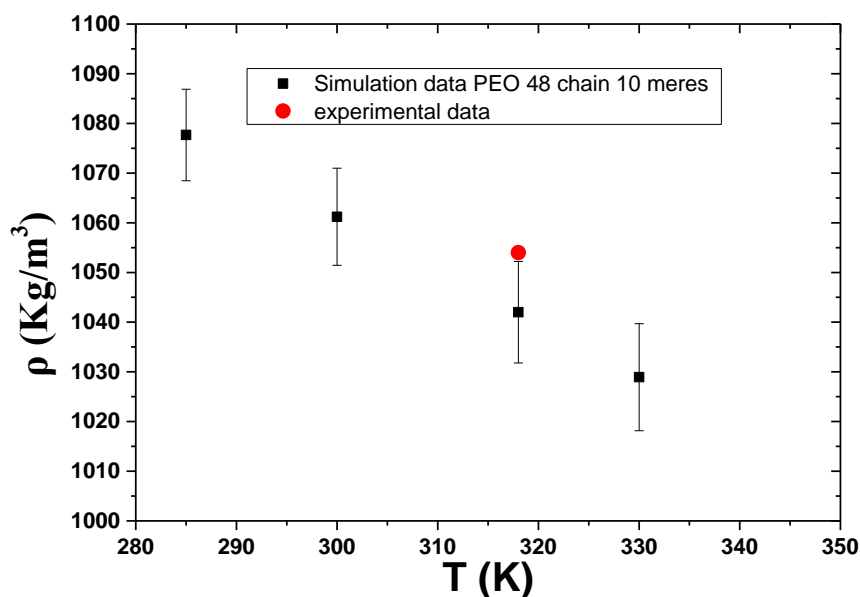
Σε αυτό το κεφάλαιο θα συζητήσουμε τα αποτελέσματα για το bulk PEO, όπου αυτά τα αποτελέσματα θα χρησιμοποιηθούν ως σημείο αναφοράς για τις ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων, που θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο. Στην μελέτη για το bulk PEO θα μελετήσουμε ιδιότητες όπως :

- a) **Θερμοδυναμικές** : όπως η πυκνότητα και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ).
- b) **Δυναμικές** : την περιστροφική, μεταφορική κίνηση των αλυσίδων σε επίπεδο μονομερούς και τερματικό (μοριακό επίπεδο).
- c) **Δομικές** : κατανομή των διεδρών, γυροσκοπική ακτίνα ( $R_g$ ) και το διάνυσμα τέλους τέλους ( $R_{ee}$ ).

### 4.1 Μελέτη θερμοδυναμικών ιδιοτήτων.

#### 4.1.1 Πυκνότητα PEO bulk

Μια ιδιότητα που μας δίνει μερικές αρχικές πληροφορίες για το σύστημα είναι η πυκνότητα συστήματος, η οποία μας παρέχει μια ένδειξη ποιοτική σχετικά με το ποσό ακριβές είναι το μοντέλο σε σχέση με πειραματικά αποτελέσματα. Στην εικόνα 4.1 παρατηρούμε με μαύρα γεμάτα τετράγωνα τις τιμές της πυκνότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται, έχουμε σχεδόν γραμμική αύξηση της πυκνότητας. Τα error bar στο διάγραμμα υπολογίζονται από το πακέτο του Gromacs. Με τον κόκκινο κύκλο είναι η πειραματική τιμή της πυκνότητας [21,22,24]. Όπως παρατηρούμε, το μοντέλο έχει μια υποεκτίμηση της πυκνότητας της τάξεως 1% στην θερμοκρασία  $T = 318K$  όπου είναι οριακά στο σφάλμα.



Εικόνα 4.1 : Προφίλ πυκνότητας του bulk PEO συναρτήσει της θερμοκρασίας T.

#### 4.1.2 Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης ( $T_g$ ).

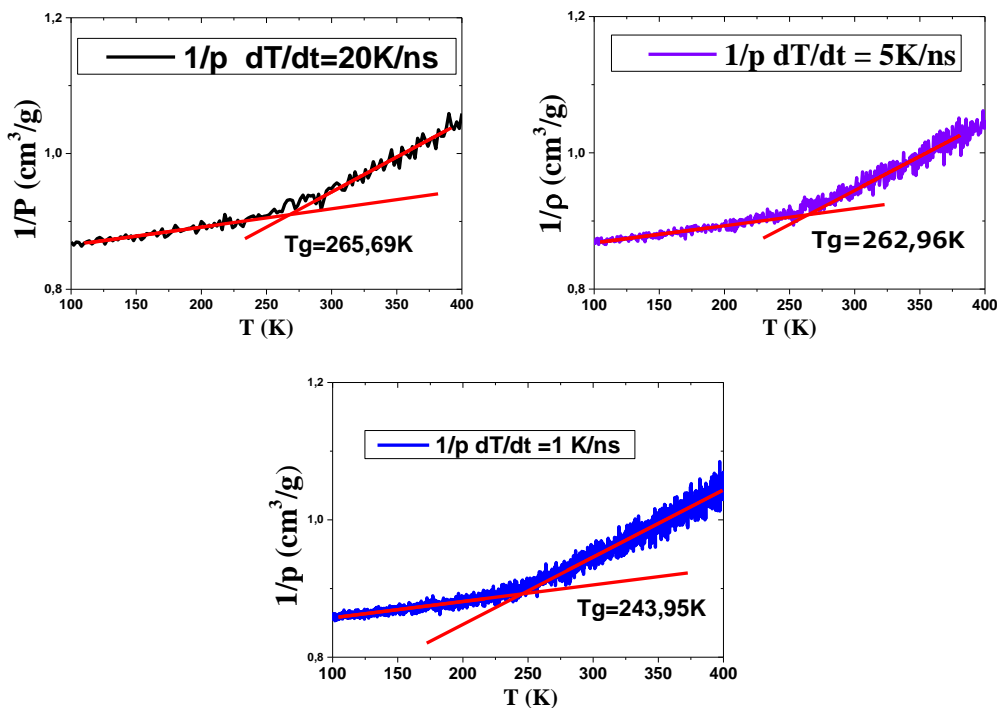
Η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) είναι μια ανήστευτη μετάβαση που πραγματοποιείται στα άμορφα και ημικρυσταλλικά υλικά. Όταν η θερμοκρασία του συστήματος είναι χαμηλότερη από την θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, το σύστημα μεταβαίνει από μια κατάσταση που τα μόρια του μπορούν να κινούνται σε μια άλλη που είναι παγωμένα σαν ύαλος. Ενώ όταν η θερμοκρασία του συστήματος είναι μεγαλύτερη τα μόρια κινούνται κανονικά. Ένας πειραματικός τρόπος υπολογισμού της θερμοκρασίας ναλώδους μετάπτωσης είναι με «ογκομετρική» μέθοδο. Για την συγκεκριμένη μέθοδο που χρησιμοποιούμε στις προσομοιώσεις εκτελούμε τα εξής βήματα :

- Κατασκευάζουμε τον απαραίτητο αριθμό production run που χρειαζόμαστε, με τις ανάλογες παραμέτρους έτσι ώστε να έχουμε το ρυθμό ψύξης που επιθυμούμε και ξεκινάμε την προσομοίωση από θερμοκρασία  $T=400K$  και καταλήγουμε σε θερμοκρασία  $T=100K$ .
- Υπολογίζουμε την αντίστροφη πυκνότητα με τα εργαλεία του Gromacs.
- Κάνουμε γραμμικές προσεγγίσεις στα άκρα.
- Τέλος, στο σημείο που τέμνονται οι 2 ευθείες έχουμε την μετάβαση.

. Στα γραφήματα στην εικόνα 4.2 βλέπουμε δεξιά με την μαύρη γραμμή την αντίστροφη πυκνότητα με ρυθμό  $20K$  ανά  $ns$  και αριστερά με την βιολετή



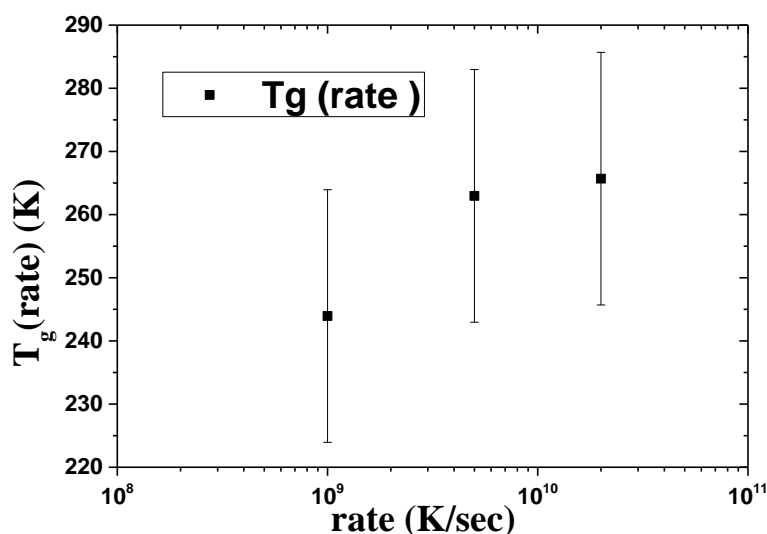
γραμμή την αντίστροφη πυκνότητα με ρυθμό  $5K$  ανά  $ns$  και κάτω βλέπουμε με μπλε γραμμή την αντίστροφη πυκνότητα με ρυθμό  $1K$  ανά  $ns$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Εικόνα 4.2 : α) Αριστερά, η αντίστροφη πυκνότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με ρυθμό  $20K$  ανά  $ns$  και β) Δεξιά, η αντίστροφη πυκνότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με ρυθμό  $5K$  ανά  $ns$  γ) Κάτω, η αντίστροφη πυκνότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με ρυθμό  $1K$  ανά  $ns$ .

Από τα γραφήματα της αντίστροφης πυκνότητας, μας ενδιαφέρει το σημείο της αλλαγής κλίσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26] γνωρίζουμε ότι το  $T_g = 200K$  για το συγκεκριμένο μοριακό βάρος παρατηρούμε μια υπερεκτίμηση της τιμής του  $T_g$ , για το εύρος των ρυθμών ψύξης που είχαμε μελετήσει. Επίσης ο Παναγιωτόπουλος δεν αναφέρει ότι το μοντέλο μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια την έξης ιδιότητα. Συνεπώς στην εικόνα 4.3 παρατηρούμε με μαύρα τετράγωνα τις τιμές όπως υπολογίστηκαν για το  $T_g$ . Υπάρχουν μεγάλα στατιστικά λάθη λόγω των μεγάλων ρυθμών ψύξης σε σχέση με τους ρυθμούς σε ένα τυπικό πείραμα DCS, όπου ο ρυθμός είναι  $10K/min$ . Γι' αυτό άλλωστε τα σημεία μας έχουν μεγάλα error bars. Για να υπολογιστεί το  $T_g$  πρέπει να κάνουμε γραφική προσέγγιση στο σημείο που ο ρυθμός

τείνει στο μηδέν. Ίσως χρειαζόμαστε περισσότερα σημεία για να έχουμε μια πιο αξιόπιστη γραφική παράσταση.



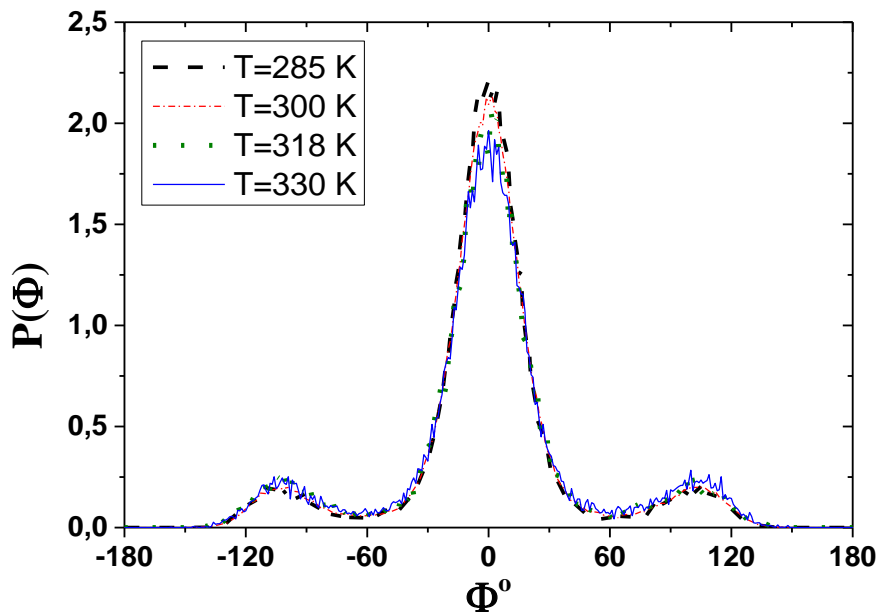
Εικόνα 4.3:  $T_g$  συναρτήσει του ρυθμού ψύξης.

## 4.2 Μελέτη Δομικών Ιδιοτήτων .

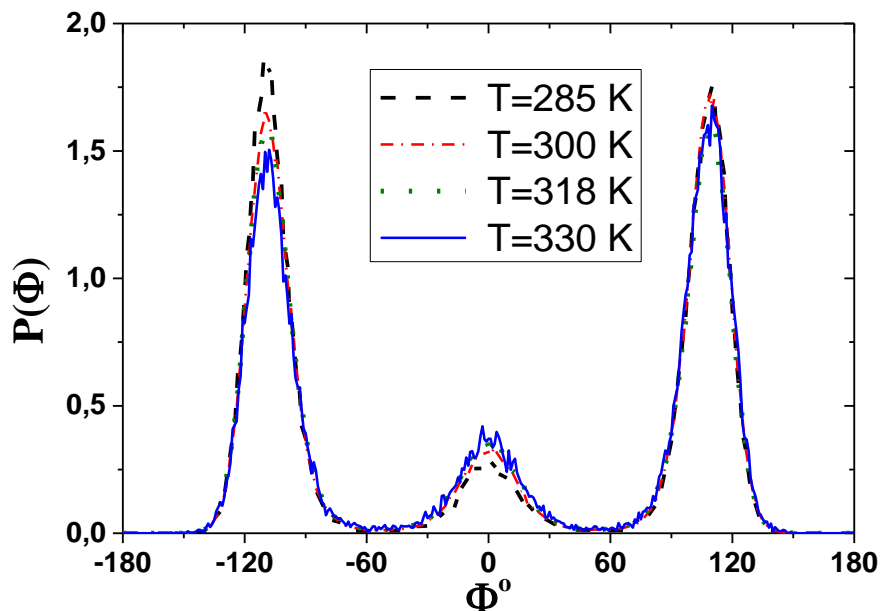
### 4.2.1 Διέδρες γωνίες.

Το PEO έχει δυο διέδρες γωνίες στη ραχοκοκαλιά της αλυσίδας, τα οποία καθορίζουν την διευθέτηση της στον χώρο. Αυτές οι διέδρες γωνίες είναι : C-O-C-C, η οποία έχει διαμόρφωση trans και O-C-C-O η οποία έχει διαμόρφωση gauche. Επίσης υπάρχει και η διέδρη C-C-O-C που είναι συμμετρική της C-O-C-C. Ο συνδυασμός των γωνιών δίνουν μια διευθέτηση trans – gauche - trans και η αλυσίδα έχει διαμόρφωση έλικας. Στο γράφημα 4.4 παρουσιάζεται η πιθανότητα κατανομής της διέδρης γωνίας συναρτήσει της γωνίας , για την διέδρη C-O-C-C και γράφημα 4.5 για την διέδρη O-C-C-O. Με μαύρη διακεκομμένη γραμμή είναι τα δεδομένα για τη θερμοκρασία  $T = 285K$ , με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή και τελείες για την  $T = 300K$  και με τις σκούρες πράσινες τελείες για  $T=318K$  και με μπλε συνεχόμενη γραμμή  $T=330K$ . Αυτό που παρατηρείται είναι ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία αυξάνεται η trans διαμόρφωση για την C-O-C-C και η gauche για την O-C-C-O. Δεδομένο ότι για αυτό το μοριακό βάρος σε θερμοκρασία  $T=287K$  είμαστε στο σημείο τήξης [27]. Επίσης το PEO όταν κρυσταλλωθεί έχει τη διαμόρφωση TGT (trans – gauche –trans ). Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι οι αλυσίδες πλησιάζουν στην

διαμόρφωση που επωφελη φαινόμενα όπως η κρυστάλλωση. Βέβαια, το μοντέλο είναι UA και δεν έχει τα υδρογόνα όπως τα έχει μια αληθινή αλυσίδα για να έχουμε κρυσταλλική δομή του PEO.



Εικόνα 4.5 : Η κατανομή της διεδρης γωνιάς C-O-C-C ως συνάρτηση της γωνιάς  $\phi$ .



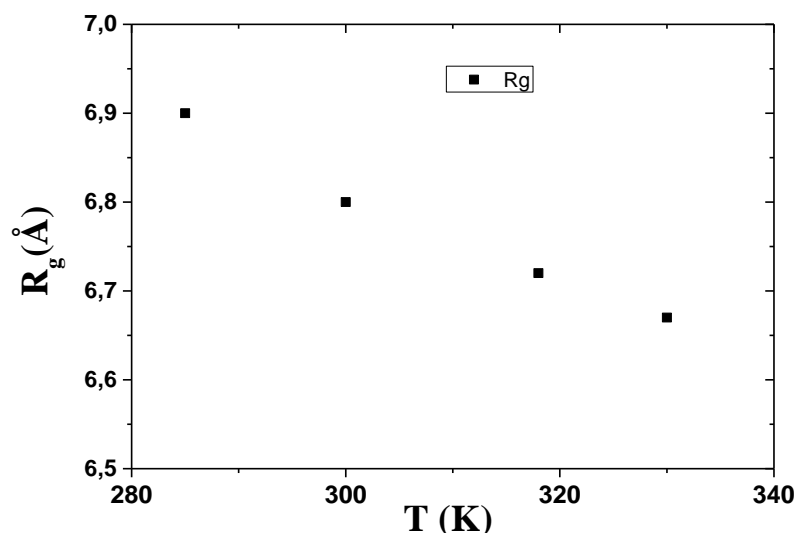
Εικόνα 4.5 : Η κατανομή της διεδρης γωνιάς O-C-C-O συνάρτηση της γωνιάς  $\phi$ .

#### 4.2.2 Γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration $R_g$ ).

Η γυροσκοπική ακτίνα είναι μια δομική ιδιότητα, όπου περιγράφει τις αλυσίδες αν είχαν διαμόρφωση τέλειαι σφαίρας, όπου όλα τα  $n$  άτομα της αλυσίδας απέχουν ακτίνα  $R$  από το κέντρο μάζας της αλυσίδας (σχέση 4.1) :

$$R_G = \left( \frac{\sum_{i=1}^n \|r_i - r_{cm}\|^2 m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Οπού  $r_i$  είναι η θέση των ατόμων της αλυσίδας,  $r_{cm}$  είναι το κέντρο μάζας της αλυσίδας,  $m_i$  είναι η μάζα των ατόμων της αλυσίδας. Στο ακόλουθο διάγραμμα (εικόνα 4.6) παρουσιάζονται με μαύρα τετράγωνα η γυροσκοπική ακτίνα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για το bulk PEO.



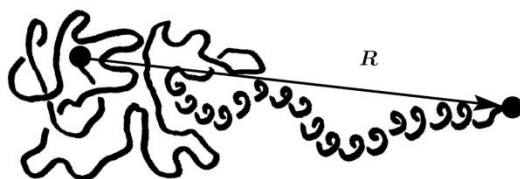
Εικόνα 4.6 : Η γυροσκοπική ακτίνα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία έχουμε μείωση της γυροσκοπική ακτίνας, κατά συνέπεια οι αλυσίδες τείνουν να σχηματίζουν πιο συρρικνωμένες διαμορφώσεις.

#### 4.2.3 Διάνυσμα τέλους τέλους (end to end vector, $R_{ee}$ ).

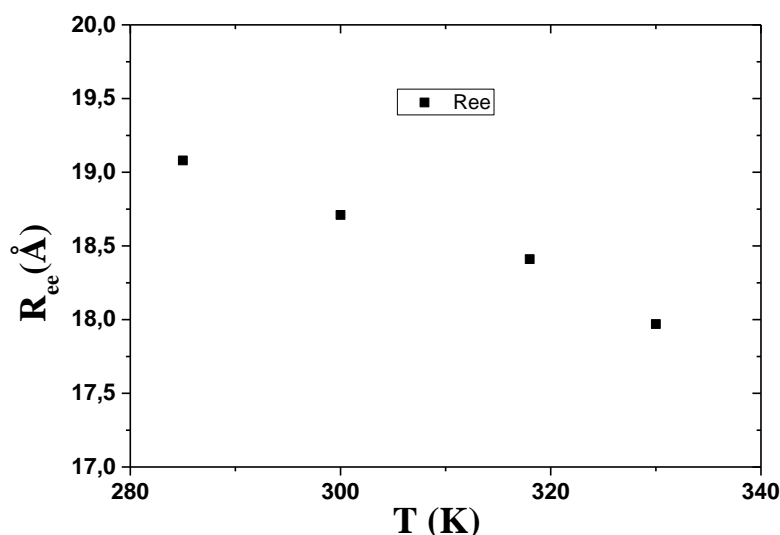
Το διάνυσμα τέλους τέλους είναι ένα μέγεθος που υπολογίζει την απόσταση μεταξύ των δυο άκρων της αλυσίδας. Επειδή υπολογίζει αυτήν την απόσταση, σαν ιδιότητα δεν παράγει κάποια άμεση πληροφορία για τη διευθέτηση της αλυσίδας. Αυτό συμβαίνει γιατί μπορεί να τύχει τα δυο άκρα να είναι κοντά, αλλά να έχουμε

μια μεγάλη αλυσίδα με πολλά άτομα. Στην παρακάτω εικόνα 4.7 βλέπουμε ένα σχέδιο μιας αλυσίδας και το διάνυσμα τέλους τέλους .



Εικόνα 4.7 : Σχέδιο που απεικονίζει το διάνυσμα τέλους τέλους.

Στον ακόλουθο διάγραμμα (εικόνα 4.8) παρουσιάζεται το διάνυσμα τέλους τέλους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται η απόσταση του διανύσματος, κατά συνέπεια τα άκρα των αλυσίδων τείνουν να πλησιάσουν.



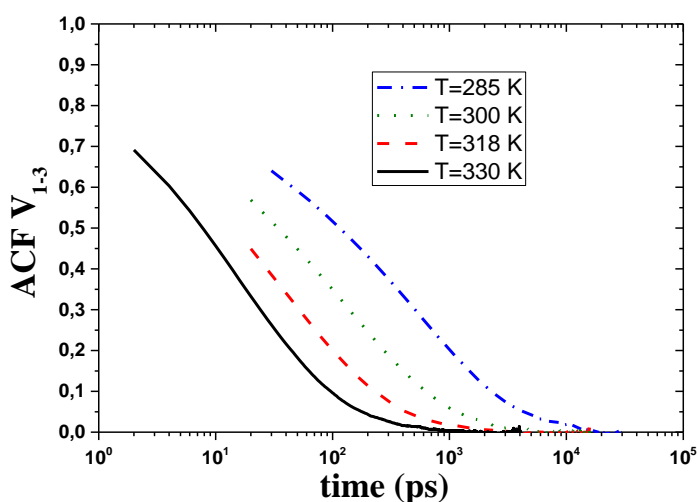
Εικόνα 4.8 : Το διάνυσμα τέλους τέλους ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

### 4.3 Μελέτη Δυναμικών Ιδιοτήτων

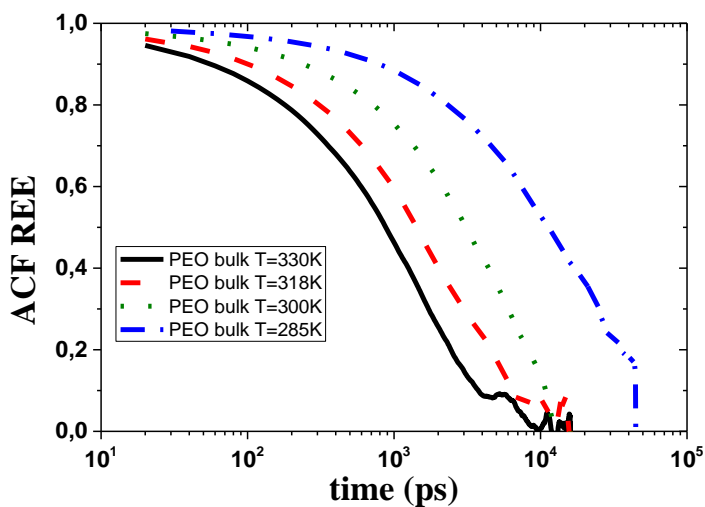
#### 4.3.1 Περιστροφική κίνηση (Orientation move).

Τα ακόλουθα αποτελέσματα σχετίζονται με την τμηματική και τερματική δυναμική του bulk PEO όπου παρουσιάζονται, οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για διανύσματα που ορίζονται πάνω στην ραχοκοκαλιά (backbone) των αλυσίδων που συνδέει δυο μη διαδοχικά ενοποιημένα άτομα ( $V_{1-3}$ ) και το διάνυσμα άκρο σε άκρο ( $R_{ee}$ ). Αυτά τα δεδομένα συνδέονται με την περιστροφική

κίνηση των αλυσίδων και μπορούν να συγκριθούν με τα αποτελέσματα από διηλεκτρική φασματοσκοπία. Στις εικόνες 4.9 και 4.10 παρουσιάζονται αριστερά οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης του διανύσματος  $V_{1-3}$  συναρτήσει του χρόνου και δεξιά οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης του τερματικού διανύσματος  $R_{ee}$  ως συνάρτηση του χρόνου. Η μαύρη γραμμή αντιστοιχεί στα δεδομένα για θερμοκρασία  $T=330\text{ K}$ , η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στα για  $T = 318\text{K}$ , οι πράσινες σκούρες τελείες αντιστοιχούν στα δεδομένα για  $T = 300\text{K}$  και η μπλε με τελείες αντιστοιχεί στα δεδομένα για  $T = 285\text{K}$ .



Εικόνα 4.8: Οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης  $V_{1-3}$  διάνυσμα ως συνάρτηση του χρόνου.



Εικόνα 4.10: Οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης  $R_{ee}$  διάνυσμα ως συνάρτηση του χρόνου.

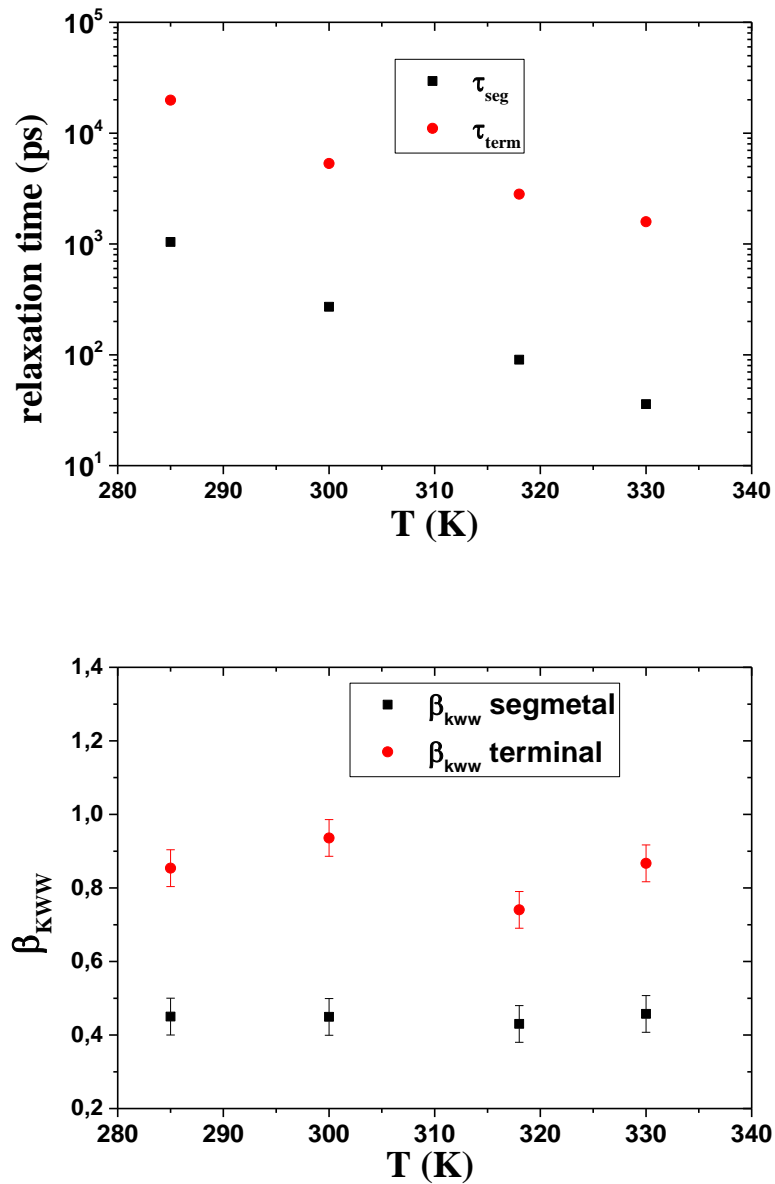
Σε όλα τα διαγράμματα έγιναν γραφικές προσαρμογές με Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) όπως παρουσιάζεται στην εξίσωση (4.2):

$$P_2(t) = A \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^\beta \right] \quad (4.2)$$

Όπου ο  $A$  είναι ο προ εκθετικός παράγοντας που σχετίζεται με διεργασίες που γίνονται σε σύντομους χρόνους (π.χ. δονήσεις δεσμών),  $\tau_{KWW}$  είναι ο χρόνος χαλάρωσης της KWW, ο  $\beta$  εκθέτης ο οποίος περιγράφει την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Αν ο  $\beta$  εκθέτης είχε την τιμή 1 τότε θα είχαμε το τέλειο εκθετικό και ο χρόνος θα ερχόταν από μια συνάρτηση δ. Για τον υπολογισμό του χρόνου χαλάρωσης χρησιμοποιούμε την σχέση (4.3) .

$$\tau_{seg} = \frac{\tau_{KWW}}{\beta} \Gamma \left( \frac{1}{\beta} \right)$$

Από την παραπάνω σχέση εξάγαμε δεδομένα για τους χρόνους χαλάρωσης των αλυσίδων σε τμηματικό επίπεδο και σε μοριακό επίπεδο (τερματικό). Οι χρόνοι χαλάρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στην εικόνα 4.11. Ο  $\beta$  εκθετικός παράγοντας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στην δεξιά εικόνα. Με μαύρα γεμάτα τετράγωνα παρουσιάζονται τα δεδομένα για το τμηματικό επίπεδο και με κόκκινους σκούρους κύκλους τα δεδομένα για το μοριακό επίπεδο. Παρατηρούμε ότι οι χρόνοι χαλάρωσης μειώνονται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εξαιτίας της υψηλής κινητικότητας των αλυσίδων. Η χαλάρωση σε τμηματικό επίπεδο είναι πιο γρήγορη σε σχέση με το μοριακό επίπεδο. Επίσης βλέπουμε ότι και ο  $\beta$  εκθετικός παράγοντας στο τμηματικό είναι χαμηλότερος από ότι στο μοριακό επίπεδο. Ακόμα, ότι δεν έχει εξάρτηση από την θερμοκρασία.



Εικόνα 4. 11 : Οι χρόνοι χαλάρωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας και ο εκθετικός παράγοντας  $\beta$  ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

#### 4.3.2 Μεταφορική κίνηση (Transportation move).

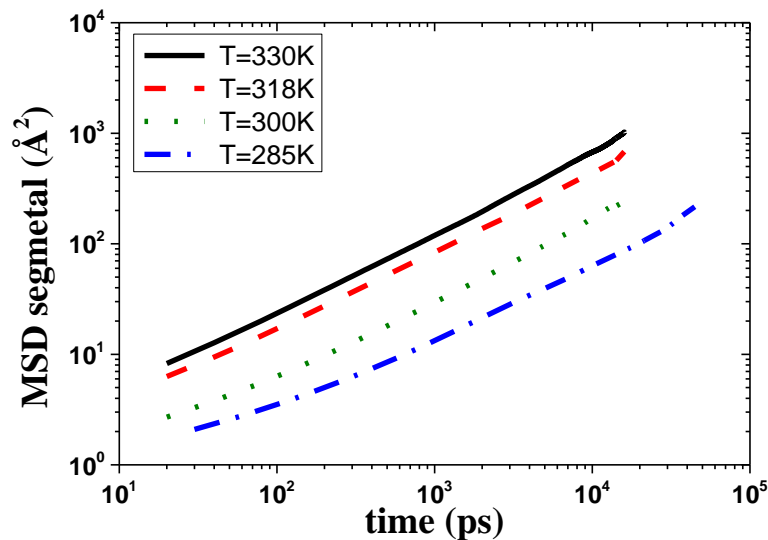
Για να μελετήσουμε την μεταφορική κίνηση των αλυσίδων τόσο σε τμηματικό επίπεδο, το οποίο αναφέρεται στη μεταφορική κίνηση του διανύσματος  $V_{1-3}$  όσο και σε μοριακό επίπεδο το οποίο αναφέρεται στην κίνηση του κέντρου μάζας, απαιτείται ο ορισμός της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης και δίδεται από την παρακάτω σχέση 4.

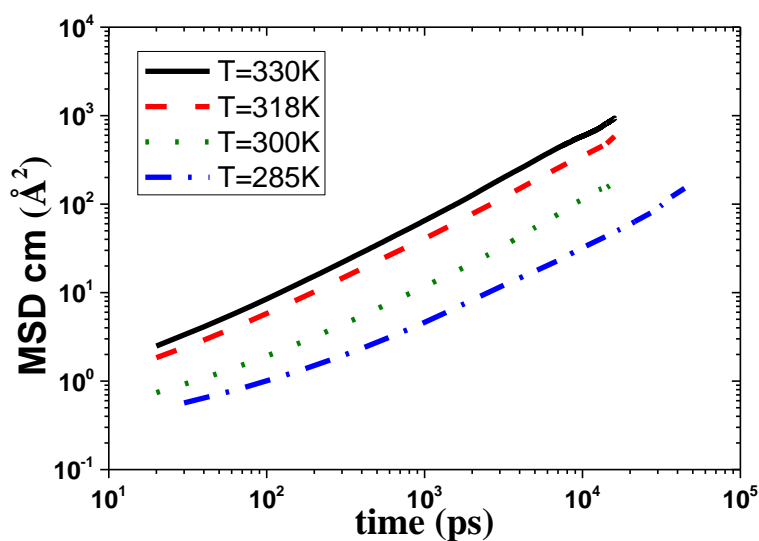
$$\Delta R^2 = \|r_i(t) - r_i(0)\|^2 \quad (4.3)$$



Οπού  $r_i(t)$  είναι η θέση σε χρόνο  $t$ ,  $r_i(0)$  η αρχική θέση,  $t$  ο χρόνος και  $D_A$  η αυτό - διάχυση (self-diffusion) σε άπειρο χρόνο.

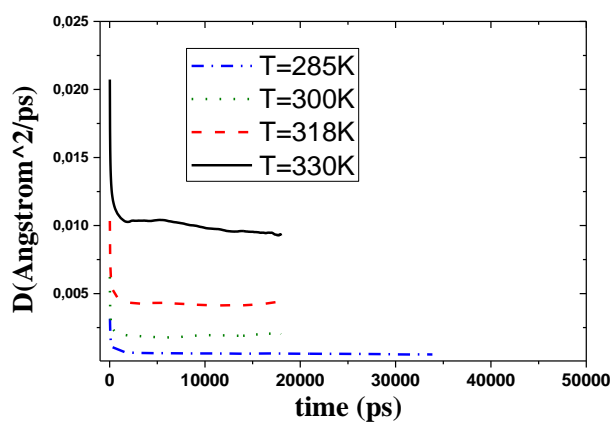
Στα ακόλουθα αποτελέσματα βλέπουμε την μέση τετραγωνική μετατόπιση των αλυσίδων η οποία είναι ένα μέγεθος από όπου μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για την μεταφορική κίνηση των αλυσίδων σε τμηματικό και σε μοριακό επίπεδο (κίνηση του κέντρου μάζας της αλυσίδας). Στην εικόνα 4.12 παρουσιάζεται σε λογαριθμική κλίμακα η μέση τετραγωνική μετατόπιση α) πάνω για τμηματικό επίπεδο και β) κάτω σε μοριακό επίπεδο συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα. Με την μαύρη γραμμή βλέπουμε τα δεδομένα για θερμοκρασία  $T = 330K$ , με την κόκκινη διακεκομμένη γραμμή για  $T = 318K$ , πράσινες τελείες για  $T=300K$  και μπλε διακεκομμένη γραμμή με τελείες για  $T = 285K$ . Παρατηρείται και στα δυο επίπεδα ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία, οι αλυσίδες μας κινούνται πιο αργά κάτι που είναι απολύτως φυσιολογικό καθώς μειώνεται η διαθέσιμη κινητική ενέργεια στο σύστημα. Επίσης, στο τμηματικό οι αλυσίδες κινούνται πιο γρήγορα σε σχέση με το μοριακό επίπεδο και στα δυο επίπεδα απέχουμε πολύ από την .





Εικόνα 4.12 : Η μέση τετραγωνική μετατόπιση α) πάνω για το τμηματικό επίπεδο και β) κάτω για το μοριακό επίπεδο συνάρτηση του χρόνου.

Στα ακόλουθα αποτελέσματα βλέπουμε την διάχυση συναρτήσει του χρόνου του κέντρου μάζας των αλυσίδων. Στην εικόνα 4.13 παρουσιάζεται η διάχυση συναρτήσει του χρόνου. Με τη μαύρη γραμμή, βλέπουμε τα δεδομένα για θερμοκρασία  $T = 330K$ , με την κόκκινη διακεκομμένη γραμμή για  $T = 318K$ , με πράσινες τελείες για  $T = 300K$  και με μπλε διακεκομμένη γραμμή με τελείες για  $T = 285K$ . Σε όλες τις θερμοκρασίες όπως παρατηρούμε ότι η διάχυση έχει πιάσει πλατό έκτος από την θερμοκρασία  $T = 330K$ . Συνεπώς, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την σχέση του Einstein για τον υπολογισμό της διάχυσης.



Εικόνα 4.13 : Η διάχυση του κέντρου μάζας συναρτήσει του χρόνου.

## Κεφάλαιο 5 : Μελέτη υβριδικών συστημάτων νανοσωματιδίων Σίλικας σε μήτρες PEO.

Σε αυτό το κεφάλαιο θα μελετήσουμε δυο συστήματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες (285K μέχρι 330K). Αυτά τα 2 συστήματα αποτελούνται από το ίδιο νανοσωματίδιο ακτίνας  $R = 2 \text{ nm}$ , αλλά έχουν διαφορετικό αριθμό αλυσίδων (2304 αλυσίδες και 384 αλυσίδες). Αυτό που είναι σημαντικό σε αυτά τα συστήματα είναι ότι έχουν ετερογένεια. Δηλαδή οι ιδιότητες διαφοροποιούνται και έχουν εξάρτηση από την απόσταση από το νανοσωματίδιο. Στην μελέτη αυτών των συστημάτων, θα εξετάσουμε την εξάρτηση των ιδιοτήτων των αλυσίδων ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου, τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των ιδιοτήτων και την εξάρτησή της από την συγκέντρωση. Οι ιδιότητες που μελετήθηκαν χωρίζονται στις έξι κατηγορίες :

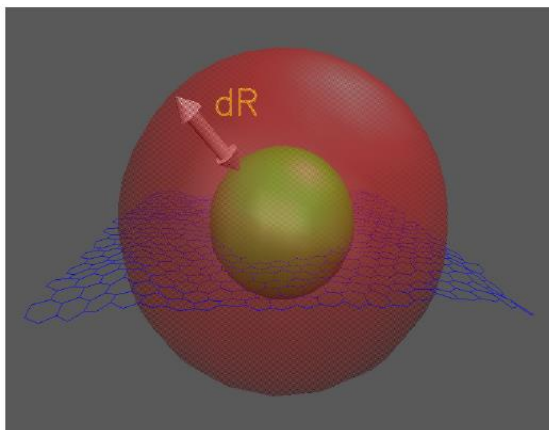
- Θερμοδυναμικές : προφίλ της πυκνότητας  $\rho(R)$ .
- Δυναμικές : την περιστροφική, μεταφορική κίνηση των αλυσίδων σε επίπεδο μονομερούς και μορίου.
- Δοκιμές : υπολογισμός του παράγοντα τάξης δεσμού (bond order parameter  $P_2$ ), κατανομή των διέδρων γωνιών, της γυροσκοπικής ακτίνας ( $R_g$ ) και του διανύσματος τέλους τέλους ( $R_{ee}$ ).

### 5.1 Ανάλυση

Οι δομικές και δυναμικές ιδιότητες των αλυσίδων αναλύθηκαν και σε σύγκριση με την συμπεριφορά του συστήματος bulk PEO. Ο βασικός μας στόχος είναι να μελετήσουμε την χωρική και δυναμική ανομοιογένεια των νανοςύνθετων συστημάτων πολυμερούς νανοσωματιδίου με λεπτομέρεια σε μοριακό επίπεδο. Τα αναφερόμενα δεδομένα μπορούν να είναι πολύ χρήσιμα για την πρόβλεψη ιδιοτήτων, καθώς και για σχεδιασμό τέτοιων υλικών. Τα δεδομένα αυτά είναι ωφέλιμα, ιδίως επειδή οι πειραματικές διατάξεις δεν έχουν την διακριτική ικανότητα για τη μελέτη της διεπιφάνειας, μεταξύ στέρεου και της ελεύθερης επιφάνειας. Οι μετρούμενες ιδιότητες είναι μια μέση τιμή ολόκληρου του συστήματος .

Η ανάλυση που παρουσιάζεται εδώ έχει πραγματοποιηθεί κατά μήκος ακτινικών αποστάσεων από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου πυρίτια, με τη δημιουργία σφαιρικών φλοιών που αυξάνεται η ακτίνα τους (δηλαδή αυξάνονται οι

αποστάσεις σχηματισμού τους από το Silica NP). Ο υπολογισμός αυτός πρέπει να επαναλαμβάνεται σε κάθε χρονικό βήμα. Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζεται ένα σκίτσο με φύλο γραφείου με αυτή την ανάλυση [28]. Όλες οι παρακάτω ιδιότητες υπολογιστήκαν με αυτόν τον τρόπο.



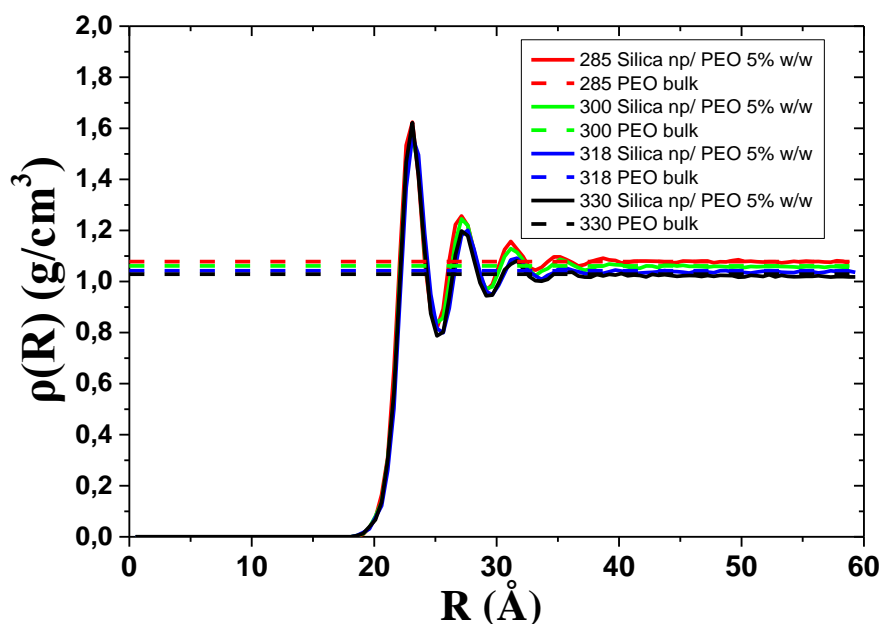
Εικόνα 5.1 : Σκίτσο της μεθόδου ανάλυσης με σφαιρικούς φλοιούς.

## 5.2 Μελέτη Θερμοδυναμικών Ιδιοτήτων.

### 5.2.1 Προφίλ Πυκνότητας.

#### 5.2.1.A) Σύστημα νανοσωματίδιο Σίλικας σε μήτρα 2304 αλυσίδων PEO (5% w/w)

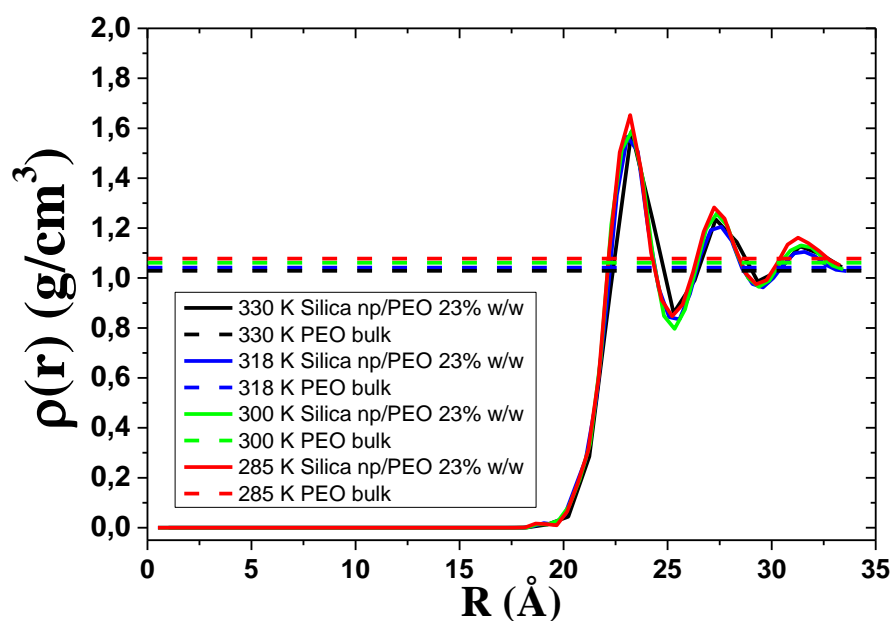
Στη μελέτη αυτών των υβριδικών συστημάτων, μια ποιοτική ένδειξη για τις διάφορες ιδιότητες του συστήματος είναι το προφίλ της πυκνότητας (εικόνα 5.2) : Το προφίλ της πυκνότητας του μονομερούς συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματίδιο με την κόκκινη συνεχή γραμμή για θερμοκρασία  $T = 285K$ , πράσινη συνεχή γραμμή για  $T = 300K$ , μπλε συνεχή γραμμή για  $T = 318K$  και με μαύρη συνεχή γραμμή για  $T = 330K$  και οι μη συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για το bulk PEO. Παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία, η πυκνότητα αυξάνεται όπως περιμέναμε. Επιπρόσθετα, μετά από απόσταση  $4\text{ nm}$ , το προφίλ της πυκνότητας έχει τιμή όμοια με αυτή του bulk.



Εικόνα 5.2 : Το προφίλ της πυκνότητας του μονομερούς συναρτήσει της απόστασης  $R$  από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου για το σύστημα 5% w/w Silica np / PEO.

#### 5.2.B) Σύστημα νανοσωματίδιο Σίλικας σε μήτρα 384 αλυσίδων PEO (23% w/w).

Στην παρακάτω εικόνα 5.3 παρατηρούμε το προφίλ της πυκνότητας ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου, με κόκκινη συνεχής γραμμή για θερμοκρασία  $T = 285K$ , με πράσινη συνεχή γραμμή για  $T = 300K$ , με μπλε συνεχή γραμμή για  $T = 318K$  και με μαύρη συνεχή γραμμή για  $T = 330K$  και οι μη συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις αντίστοιχες θερμοκρασίες για το bulk PEO. Βλέπουμε ότι και σε αυτό το σύστημα η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας. Επιπλέον παρατηρούμε ότι, στο σύστημα με συγκέντρωση 23 % w/w δεν προσεγγίζεται η bulk περιοχή, όπως συμβαίνει στο σύστημα 5 % w/w.



Εικόνα 5.3 : Το προφίλ της πυκνότητας του μονομερούς ως συνάρτηση της απόστασης  $R$  από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου 23% w/w Silica np / PEO.

Για τα προφίλ πυκνότητας των δύο συστημάτων καθορίσαμε, τον τρόπο με τον οποίο θα γίνει η διαμέριση για την ανάλυση ανά φλοιό. Κάθε φλοιός είναι σφαιρικός και η απόσταση ξεκινά από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι διαμερίσεις ανά φλοιό για το σύστημα 5% w/w σε τμηματικό και μοριακό επίπεδο και στον πίνακα 5.2 οι διαμερίσεις ανά φλοιό για το σύστημα 23 % w/w.

	Τμηματικό επίπεδο (angstroems)	Μοριακό επίπεδο (angstroems)
1 <sup>st</sup> layer	20-22,5	20-30
2 <sup>nd</sup> layer	22,5-25	30-40
3 <sup>rd</sup> layer	25-30	40-50
4 <sup>th</sup> layer	30-40	50-60
5 <sup>th</sup> layer	40-50	
6 <sup>th</sup> layer	50-60	

Πίνακας 5.1: Οι διαμερίσεις και οι αποστάσεις του κάθε φλοιού για το σύστημα 5%

	Τμηματικό επίπεδο (angstroems)	Μοριακό επίπεδο (angstroems)
1 <sup>st</sup> layer	20-22,5	20-25
2 <sup>nd</sup> layer	22,5-25	25-30
3 <sup>rd</sup> layer	25-30	30-35
4 <sup>th</sup> layer	30-35	

Πίνακας 5.2: Οι διαμερίσεις και οι αποστάσεις του κάθε φλοιού για το σύστημα 23%.

### 5.3 Μελέτη Δομικών Ιδιοτήτων.

#### 5.3.1 Παράγοντας τάξης δεσμού (bond order parameter).

Ο παράγοντας τάξης δεσμού είναι μια ιδιότητα που μας παρέχει πληροφορίες για την διευθέτηση των αλυσίδων στον χώρο. Για να υπολογιστεί ο παράγοντας τάξης δεσμού, υπολογίσαμε το δεύτερο πολυώνυμο Legendre όπου η εξίσωση παρουσιάζεται (5.1).

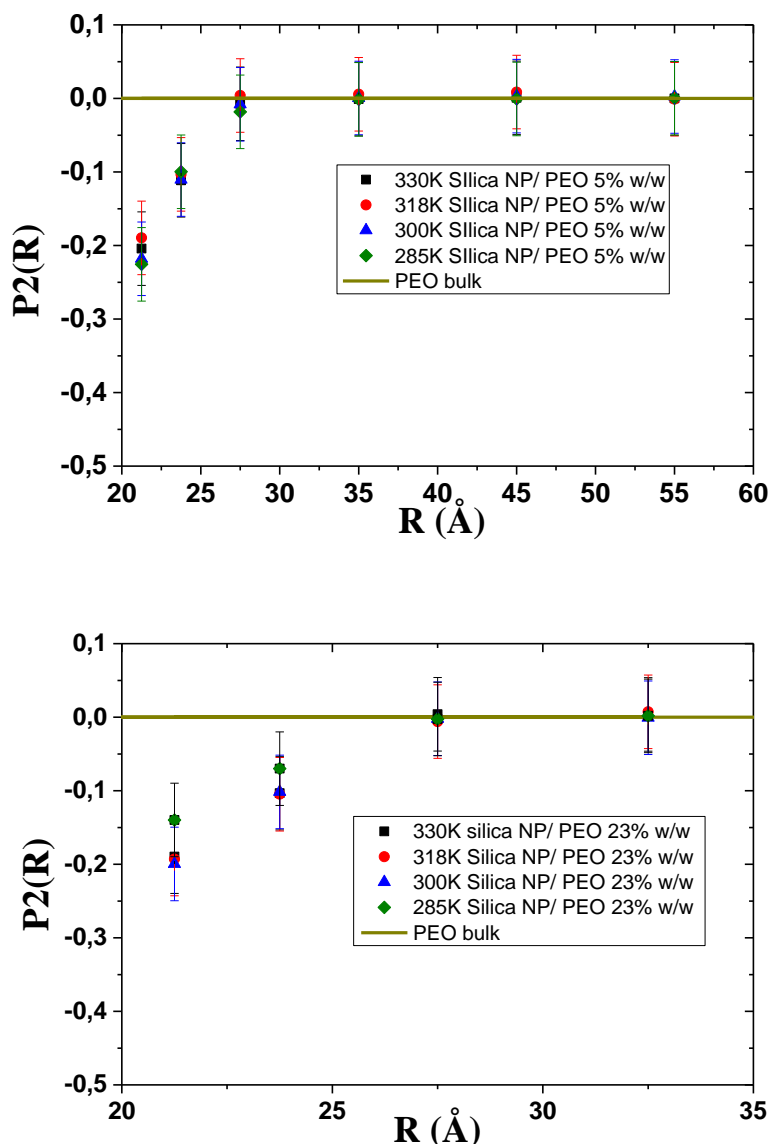
$$P_2(R) = \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) \quad (5.1)$$

Όπου  $\theta$  είναι η γωνιά μεταξύ του διανύσματος που ορίζεται πάνω στην ραχοκοκαλιά της αλυσίδας που συνδέει δυο μη διαδοχικά ενοποιημένα άτομα ( $V_{i-3}$ ) και της ακτινικής απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματίδιο έως  $L/2$  ( $L$ : κουτί προσομοίωσης). Το μήκος του διανύσματος μεταβάλλεται από την ακτίνα  $R$  του νανοσωματιδίου προσθέτοντας την απόσταση από κάθε φλοιό. Όταν το πολυώνυμο έχει τιμή :

- a) -0.5, τότε η διαμόρφωση των αλυσίδων είναι παράλληλη στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου.
- b) 0, τότε έχουμε τυχαία διαμόρφωση των αλυσίδων.
- c) 1, τότε οι αλυσίδες είναι κάθετες στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου.

Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζεται το πολυώνυμο Legendre σε γραμμική κλίμακα συναρτήσεως της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου σε γραμμική κλίμακα α) πάνω για το σύστημα 5% w/w και αντίστοιχα β) κάτω για το σύστημα 23% w/w. Με μαύρα γεμάτα τετράγωνα είναι για θερμοκρασία  $T =$

330K, με κόκκινους γεμάτους κύκλους για θερμοκρασία  $T = 318K$ , με γεμάτα πράσινα τρίγωνα για θερμοκρασία  $T = 300K$  και με σκούρους πράσινους γεμάτους ρόμβους για θερμοκρασία  $T = 285K$ , με την σκούρα κίτρινη γραμμή είναι αντίστοιχη στο bulk PEO. Όπως παρατηρούμε σε απόσταση  $[0,75-1nm]$  μακριά από την επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Και στα δυο συστήματα οι αλυσίδες έχουν τυχαίο προσανατολισμό .

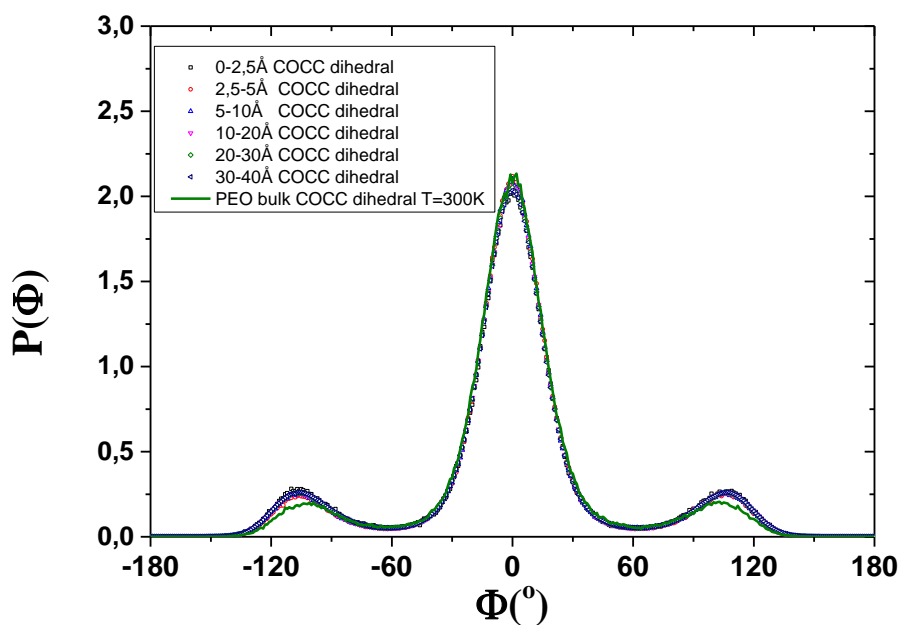


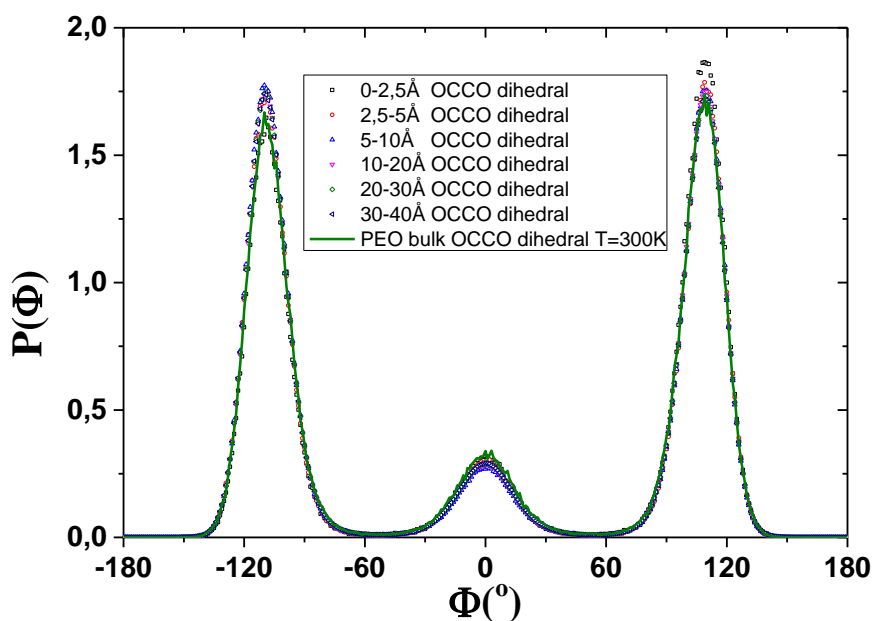
Εικόνα 5.3 : Ο παράγοντας τάξης δομής συναρτήσει της απόστασης  $R$  από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου α) πάνω για το σύστημα 5% w/w σίλικας νανοσωματίδιο με PEO αλυσίδες β) κάτω για το σύστημα 23% % w/w σίλικας νανοσωματίδιο με PEO αλυσίδες.



### 5.3.2 Διέδρες γωνίες.

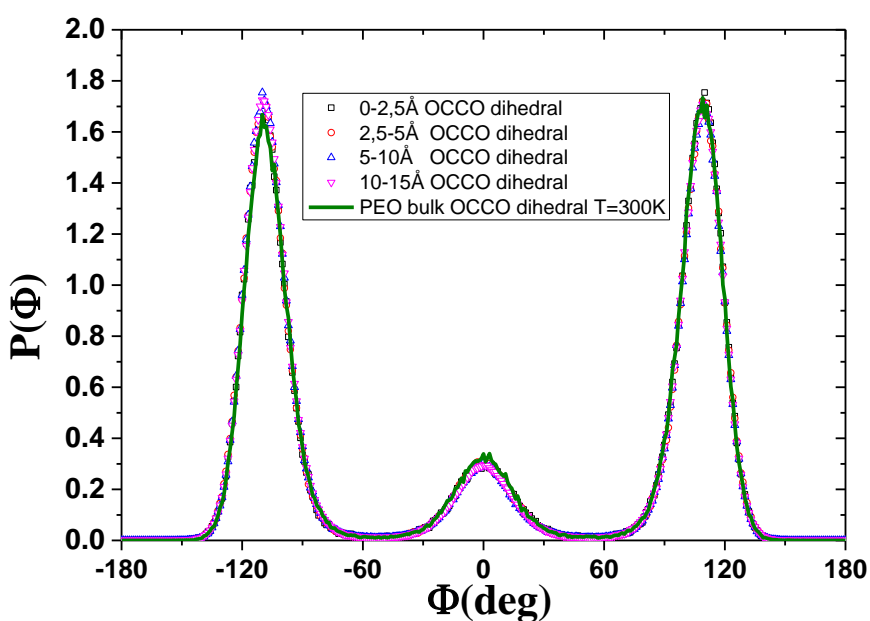
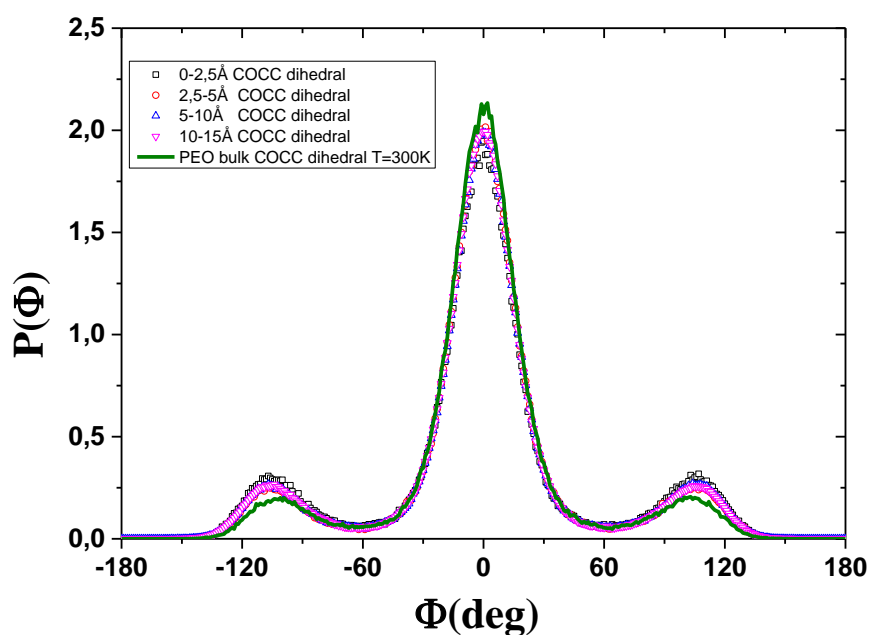
Όπως είπαμε στο κεφάλαιο του PEO bulk, οι αλυσίδες του πολυμερούς έχουν δυο βασικές διέδρες : C-O-C-C και O-C-C-O . Στην εικόνα 5.4 για το σύστημα 5%w/w παρουσιάζεται η κατανομή των διέδρων ως συνάρτηση γωνίας σε θερμοκρασία  $T = 300K$ , πάνω για τη διέδρη C-O-C-C και κάτω για τη διέδρη O-C-C-O. Με την σκούρα πράσινη γραμμή βλέπουμε την πιθανότητα της διέδρης για το bulk πολυμερές. Με το κενό μαύρο τετράγωνο βλέπουμε την κατανομή της διέδρης για τον πρώτο φλοιό. Με το κόκκινο κενό κύκλο το δεύτερο φλοιό, το πάνω κενό μπλε τρίγωνο για τον τρίτο φλοιό, με τον κάτω κενό βαθύ πορφυρό τρίγωνο για τον τέταρτο φλοιό, με τον πράσινο σκούρο κενό ρόμβο για τον πέμπτο φλοιό και με τον αριστερό κενό σκούρο μπλε τρίγωνο για τον έκτο φλοιό. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι για την διέδρη C-O-C-C έχουμε μια μικρή μείωση της trans διαμόρφωσης και μια μικρή αύξηση της gauche σε σχέση με τις bulk τιμές για αποστάσεις κοντά στο νανοσωματίδιο. Ωστόσο, σε μεγαλύτερες αποστάσεις οι καμπύλες ταυτίζονται με αυτή του bulk συστήματος. Επίσης στη διέδρη O-C-C-O παρατηρούμε το ίδιο φαινόμενο. Παρόλα αυτά η διαφορά μεταξύ των φλοιών στην κατανομή των διέδρων είναι μικρή. Ακόμα, σε όλες τις θερμοκρασίες έχουμε παρόμοιες συμπεριφορές.





Εικόνα 5.4 : Η κατανομή διέδρων γωνιών συναρτήσει των γωνιών. Πάνω για τη διέδρη γωνιά C-O-C-C και κάτω για την γωνιά O-C-C-O για το σύστημα 5% w/w νανοσωματιδίων με αλυσίδες PEO.

Στην συνέχεια, μελετήσαμε πως επηρεάζει την κατανομή των διέδρων η διαφορετική συγκέντρωση. Στην εικόνα 5.5 για το σύστημα 23%w/w παρουσιάζεται η κατανομή των διέδρων γωνιών συναρτήσει των γωνιών, σε θερμοκρασία  $T = 300K$ , πάνω για την διέδρη C-O-C-C και κάτω για την διέδρη O-C-C-O. Με την σκούρη πράσινη γραμμή βλέπουμε την πυκνότητα κατανομής της διέδρης γωνιάς για το bulk πολυμερές. Με το κενό μαύρο τετράγωνο βλέπουμε την κατανομή της διέδρης για τον πρώτο φλοιό, με κόκκινο κενό κύκλο για το δεύτερο φλοιό, το πάνω κενό μπλε τρίγωνο για το τρίτο φλοιό και με το κάτω κενό βαθύ πορφυρό τρίγωνο για τον τέταρτο φλοιό. Ομοίως όπως και στο σύστημα 5% έτσι και σε αυτή την περίπτωση παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά στις διέδρες γωνίες.



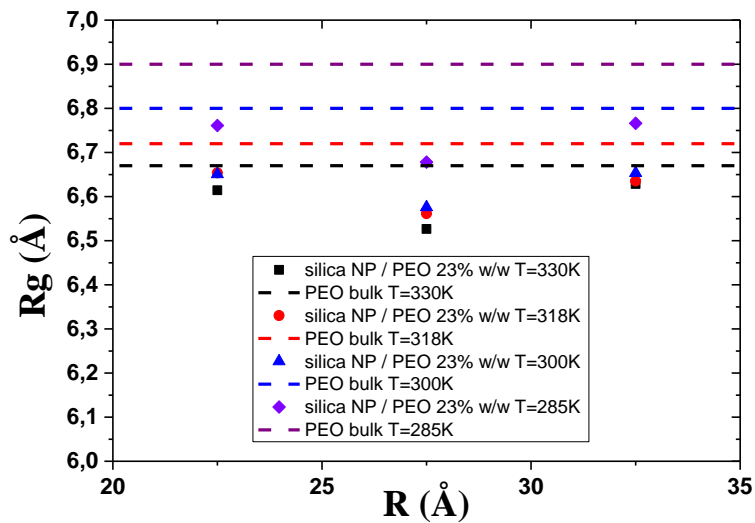
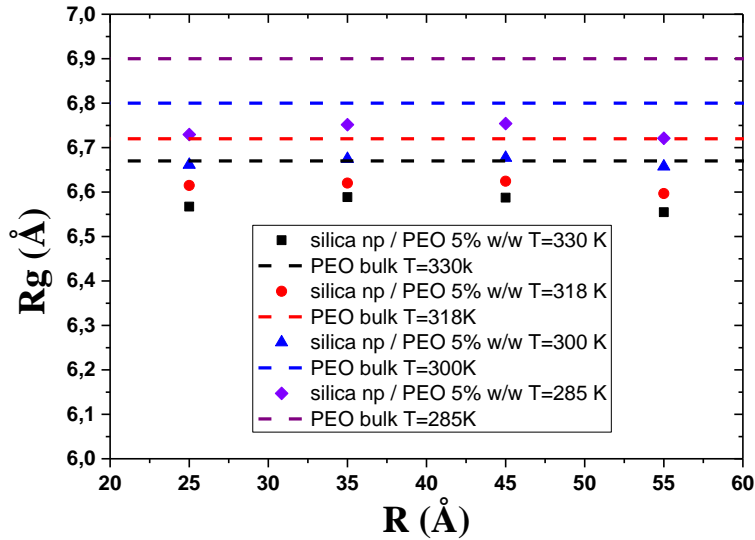
Εικόνα 5.5 : Η πυκνότητα κατανομής διεδρων γωνιών ως συνάρτηση των γωνιών πάνω για την διεδρη γωνία C-O-C-C και κάτω για την γωνία O-C-C-O για το σύστημα 23% w/w νανοσωματιδίου με αλυσίδες PEO.

### 5.3.3 Γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration , $R_G$ ).

Όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο η γυροσκοπική ακτίνα είναι μια δομική ιδιότητα, που περιγράφει τις αλυσίδες αν είχαν διαμόρφωση σφαίρας με όλα τα  $n$  άτομα της αλυσίδας να απέχουν ακτίνα  $R$  από το κέντρο μάζας της αλυσίδας. (σχέση 5.2) :

$$R_G = \left( \frac{\sum_{i=1}^n \|r_i - r_{cm}\|^2 m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

Τα ακόλουθα αποτελέσματα σχετίζονται με τον υπολογισμό της γυροσκοπικής ακτίνας συναρτήσει της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου και παρουσιάζονται στην εικόνα 5.6. Πάνω για το σύστημα 5% w/w και κάτω για το σύστημα 23% w/w. Με μαύρα γεμάτα τετράγωνα οι τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας  $R_g$  για θερμοκρασίες  $T = 330K$ , με κόκκινους γεμάτους κύκλους για θερμοκρασία  $T = 318K$ , με μπλε γεμάτα τρίγωνα για θερμοκρασία  $T = 300K$  και με βιολετί γεμάτους ρόμβους για θερμοκρασίας  $T = 285K$ . Επίσης οι τιμές του bulk PEO είναι αυτές με τις παύλες στα αντίστοιχα χρώματα.

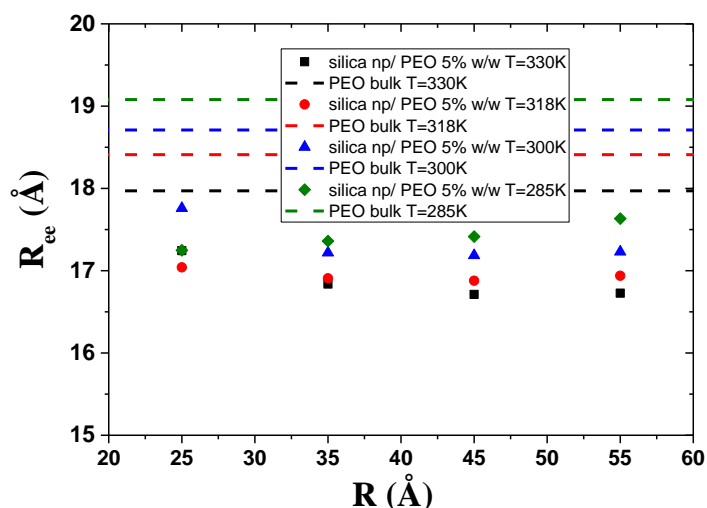


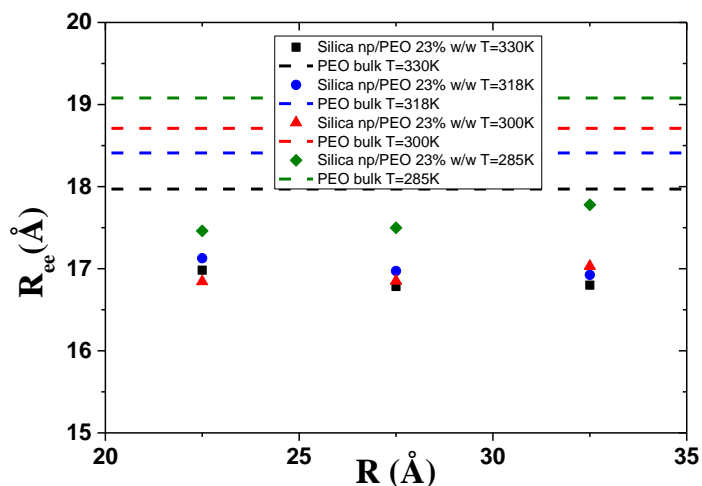
Εικόνα 5.6 : Η γυροσκοπική ακτίνα  $R_G$  συναρτήσει της απόστασης  $R$  από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου. Αριστερά για το σύστημα 5%w/w και δεξιά για το σύστημα 23% w/w.

Όπως παρατηρούμε τα υβριδικά συστήματα έχουν μια υποεκτίμηση της τιμής του  $R_g$  σε σχέση με τις τιμές που bulk PEO για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Ενώ έχουμε bulk περιοχή στο σύστημα 5% w/w, δεν έχουμε τιμές του bulk στην αντίστοιχη απόσταση. Για το σύστημα 5% w/w υπάρχει μια εξάρτηση της γυροσκοπικής ακτίνας. Αυξάνεται ελαφρώς καθώς πλησιάζουμε το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου έχοντας και μια μικρή μείωση κοντά στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Όσο για το σύστημα 23% w/w δεν υπάρχει μια ξεκάθαρη εξάρτηση συναρτήσει της απόστασης. Όλα αυτά είναι στο όρια του σφάλματος. Επίσης όσο για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, έχουμε μείωση της γυροσκοπικής ακτίνας όπως και στο bulk PEO .

#### 5.3.4 Διάνυσμα τέλους τέλους (end to end vector, $R_{ee}$ )

Τα ακόλουθα αποτελέσματα αφορούν το διάνυσμα τέλους τέλους ( $R_{ee}$ ) συναρτήσει της απόστασης  $R$  από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται την παρακάτω εικόνα 5.7 : όπου πάνω είναι για το σύστημα 5% w/w και κάτω για το σύστημα 23% w/w. Με τα μαύρα γεμάτα τετράγωνα είναι ο υπολογισμός του διανύσματος για θερμοκρασία  $T=330K$ , με τους κόκκινους γεμάτους κύκλους για την θερμοκρασία  $T = 318K$ , με μπλε γεμάτα τρίγωνα για θερμοκρασία  $T = 300K$  και με σκούρους πράσινους ρόμβους για θερμοκρασία  $T=285K$ .





Εικόνα 5.7 : Το διάγραμμα τέλους τέλους ( $R_{ee}$ ) συναρτήσει της απόστασης  $R$  από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου. Αριστερά για το σύστημα 5%w/w και δεξιά για το σύστημα 23% w/w.

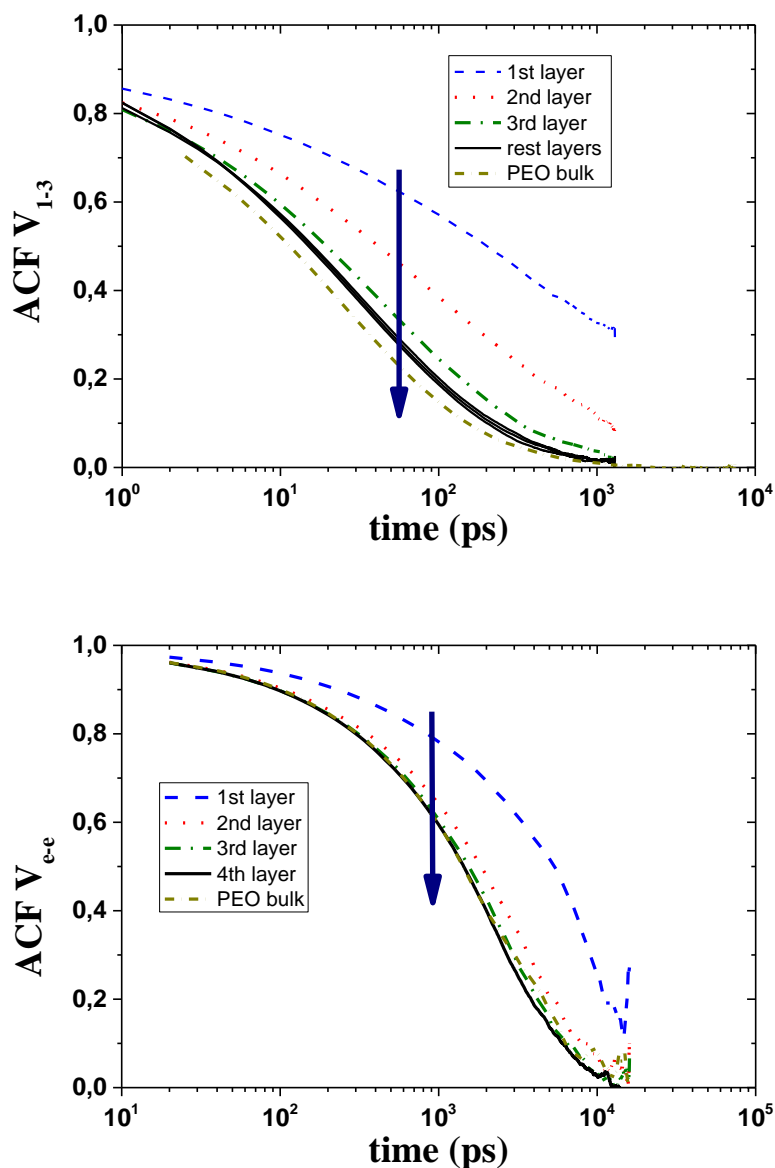
Όπως στην γυροσκοπική ακτίνα έτσι και στο διάγραμμα τέλους τέλους έχουμε μια υποεκτίμηση σε σχέση με τις bulk τιμές. Και στα δυο συστήματα για όλες τις θερμοκρασίες υπάρχει μια τάση μείωσης καθώς απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια του νανοσωματιδίου, εκτός της θερμοκρασίας  $T = 285K$  που βλέπουμε μια αύξηση.

## 5.4 Μελέτη Δυναμικών Ιδιοτήτων.

### 5.4.1 Περιστροφική κίνηση (Orientation motion).

Τα ακόλουθα αποτελέσματα σχετίζονται με την τμηματική και τερματική δυναμική όπου παρουσιάζονται οι χρονικές συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης για διανύσματα που ορίζονται πάνω στην ραχοκοκαλιά της αλυσίδας που συνδέει δυο μη διαδοχικά ενοποιημένα άτομα ( $V_{1-3}$ ) και το διάστημα τέλους τέλους ( $R_{ee}$ ). Αυτά τα δεδομένα συνδέονται με την περιστροφική κίνηση των αλυσίδων και μπορούν να συγκριθούν με τα αποτελέσματα από διηλεκτρική φασματοσκοπία και NMR. Στην εικόνα 5.8 παρουσιάζονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης πάνω για το τμηματικό επίπεδο ( $V_{1-3}$ ) και κάτω για μοριακό επίπεδο ( $R_{ee}$ ) συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα για θερμοκρασία  $T = 318 K$ . Με μπλε διακεκομμένη γραμμή είναι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του πρώτου φλοιού, με κόκκινες τελείες του δεύτερου φλοιού, με σκούρα πράσινη διακεκομμένες γραμμές με τελείες του τρίτου φλοιού και με μαύρη γραμμή για το τμηματικό επίπεδο είναι για τους υπόλοιπους φλοιούς, με τις μικρές διακεκομμένες γραμμές στο μοριακό επίπεδο είναι για τον

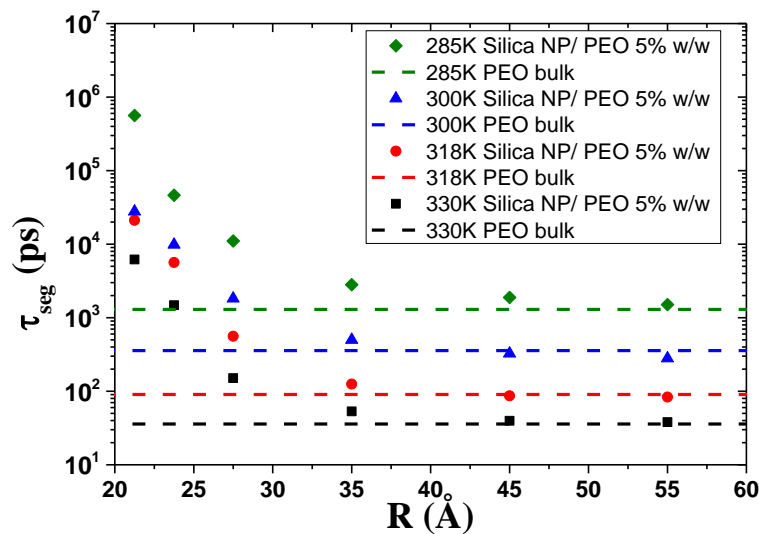
τελευταίο φλοιό ενώ με τελείες με σκούρο κίτρινο χρώμα έχουμε το bulk PEO. Με το πανy βέλος δείχνουμε την κατεύθυνση απομάκρυνσης από το νανοσωματίδιο. Κοντά στο νανοσωματίδιο έχουμε ισχυρότερη έλξη και το αποτέλεσμα είναι ότι οι χρόνοι χαλάρωσης είναι αργότεροι σε σχέση με τους υπόλοιπους φλοιούς. Σε απόσταση μακριά από το νανοσωματίδιο για το τμηματικό επίπεδο βλέπουμε ότι η καμπύλη αναφοράς χαλαρώνει πιο γρήγορα.



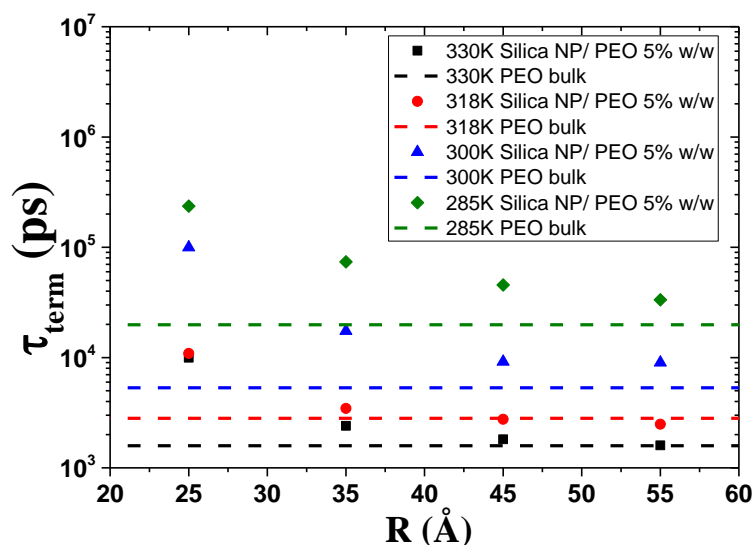
Εικόνα 5.8 : Παρουσιάζονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης συναρτήσεϊ του χρόνου α) πάνω για το τμηματικό επίπεδο και β) κάτω για το μοριακό επίπεδο.

Σε όλα τα διαγράμματα έγιναν γραφικές προσαρμογές με Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) από όπου εξάγαμε δεδομένα για τους χρόνους χαλάρωσης των αλυσίδων σε τμηματικό και σε μοριακό επίπεδο. Οι χρόνοι

χαλάρωσης σε λογαριθμική κλίμακα ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου σε γραμμική κλίμακα για τις θερμοκρασίες, παρουσιάζονται στην εικόνα 5.9: πάνω για το τμηματικό επίπεδο και κάτω για το μοριακό επίπεδο με το μαύρο γεμάτο τετράγωνο είναι τα δεδομένα ανά φλοιό για θερμοκρασία  $T = 330K$ , με το κόκκινο γεμάτο κύκλο είναι τα δεδομένα για θερμοκρασία  $T = 318K$ , με το μπλε γεμάτο τρίγωνο για θερμοκρασία  $T = 300K$  και με σκούρο πράσινο γεμάτο ρόμβο για θερμοκρασία  $T = 285K$ . Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι στο τμηματικό επίπεδο κοντά στο νανοσωματίδιο, οι χρόνοι χαλάρωσης είναι 3-4 τάξεις μεγέθους μεγαλύτεροι από την αντίστοιχη bulk περιοχή ενώ στο μοριακό επίπεδο 1 - 2 τάξης μεγέθους μεγαλύτεροι από το bulk (λόγο της διαφορετικής διαμερίσεις). Επίσης μακριά από το νανοσωματίδιο σε τμηματικό επίπεδο έχουμε την συμπεριφορά του bulk αλλά σε μοριακό επίπεδο είναι λίγο αργότεροι χρόνοι σε σχέση με το bulk.

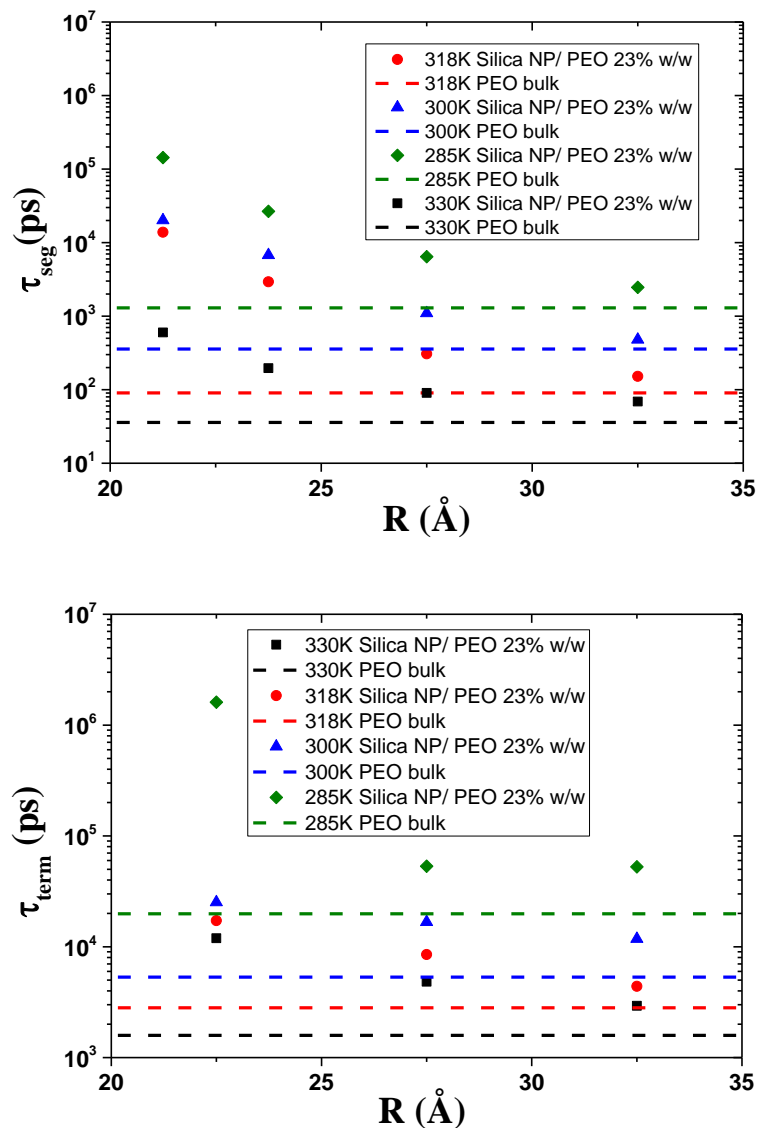






Εικόνα 5.9 : Οι χρόνοι χαλάρωσης συναρτήσκει της απόστασης για κάθε θερμοκρασία α) πάνω για το τμηματικό επίπεδο και β) κάτω για το μοριακό επίπεδο.

Με την ίδια διαδικασία έγινε και για το σύστημα με 23% w/w και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 5.10 : αριστερά για το τμηματικό επίπεδο και δεξιά για το μοριακό επίπεδο με το μαύρο γεμάτο τετράγωνο είναι τα δεδομένα ανά φλοιό για θερμοκρασία  $T = 330K$ , με το κόκκινο γεμάτο κύκλο είναι τα δεδομένα για θερμοκρασία  $T = 318K$ , με το μπλε γεμάτο τρίγωνο για θερμοκρασία  $T = 300K$  και με σκούρο πράσινο γεμάτο ρόμβο για θερμοκρασία  $T = 285K$ . Στο τμηματικό επίπεδο κοντά στο νανοσωματίδιο, παρατηρούμε ότι έχουμε μια τάξη μεγέθους αργότερης χαλάρωσης σε σχέση με το bulk PEO. Στο μοριακό επίπεδο έχουμε παρόμοια συμπεριφορά με εξαίρεση την θερμοκρασία  $T = 285K$ . Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με το 5%. Εδώ είναι λίγο μικρότερες οι διαφορές στους χρόνους των κοντινών αποστάσεων σε σχέση με το bulk. Και στα δυο επίπεδα δεν έχουμε bulk περιοχή όπως είδαμε και στο προφίλ της πυκνότητας.



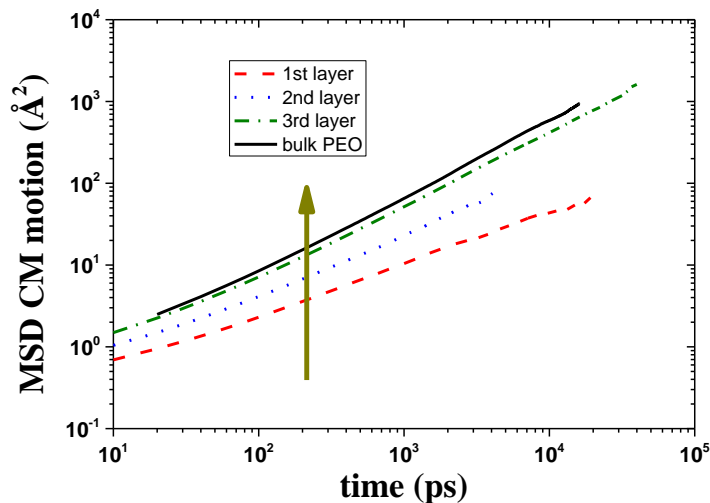
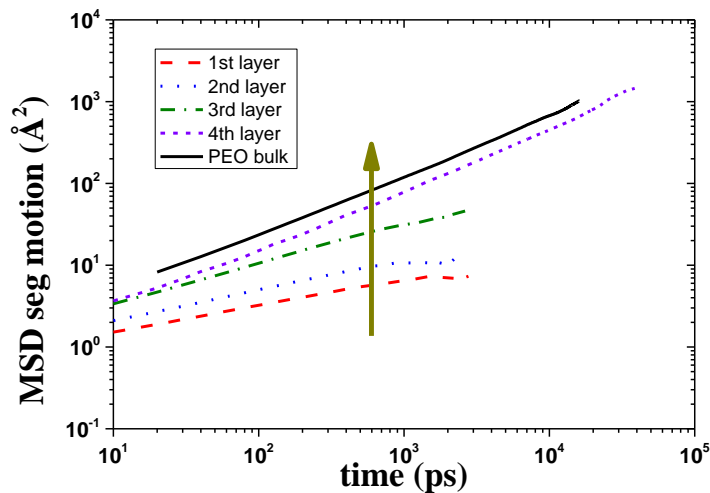
Εικόνα 5.10 : Οι χρόνοι χαλάρωσης συναρτήσει της απόστασης για κάθε θερμοκρασία α) πάνω για το τμηματικό επίπεδο και β) κάτω για το μοριακό επίπεδο.

#### 5.4.2 Μεταφορική κίνηση (Transportation move).

Σε αυτή την ενότητα, θα συζητήσουμε πως επηρεάζει το νανοσωματίδιο την μεταφορική κίνηση των αλυσίδων σε τμηματικό και μοριακό επίπεδο και την εξάρτηση από συγκέντρωση. Τέλος, συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με το bulk PEO.

Στα ακόλουθα αποτελέσματα βλέπουμε την μέση τετραγωνική μετατόπιση των αλυσίδων, η οποία αποτελεί ένα μέγεθος όπου μπορούμε να αντλήσουμε πληροφορίες για την μεταφορική κίνηση των αλυσίδων, σε τμηματικό και σε μοριακό

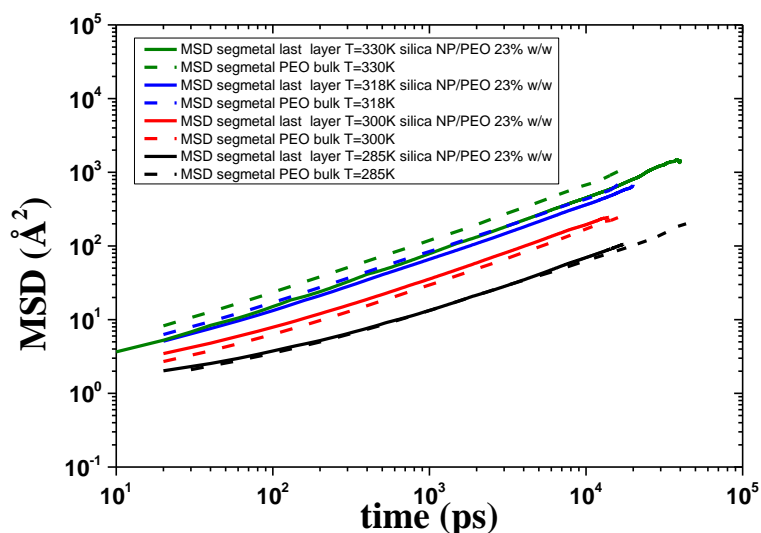
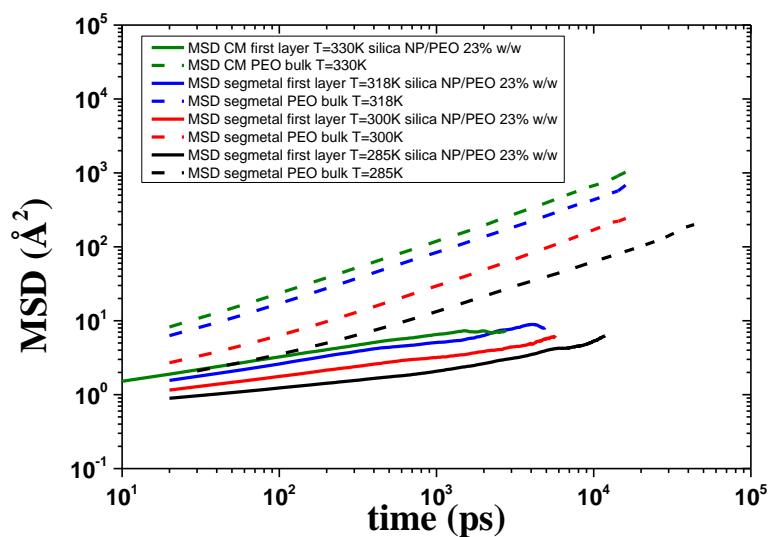
επίπεδο (κίνηση του κέντρου μάζας της αλυσίδας). Στην εικόνα 5.11 παρουσιάζεται η μέση τετραγωνική μετατόπιση των αλυσίδων για θερμοκρασία  $T = 330K$  για το σύστημα 23% w/w, πάνω για το τμηματικό επίπεδο και κάτω για το μοριακό επίπεδο. Με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή είναι δεδομένα για τον πρώτο φλοιό, με τις μπλε τελείες είναι δεδομένα για τον δεύτερο φλοιό, με την σκούρα πράσινη διακεκομμένη γραμμή με τελείες είναι τα δεδομένα για τον τρίτο φλοιό, με βιολετή κοντή διακεκομμένη γραμμή είναι τα δεδομένα για τον τέταρτο φλοιό που υπάρχει μόνο στο τμηματικό επίπεδο και με μαύρη γραμμή είναι τα δεδομένα για το bulk PEO. Με το σκούρο κίτρινο βέλος παρατηρούμε πως απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Αυτό που παρατηρούμε όσο πλησιάζουμε την επιφάνεια του νανοσωματιδίου είναι ότι η μεταφορική κίνηση των αλυσίδων γίνεται πιο αργή λόγω της ισχυρής έλξης από το νανοσωματίδιο.



Εικόνα 5.11 : Μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του χρόνου, αριστερά για τον τμηματικό επίπεδο και δεξιά για το μοριακό επίπεδο, για το σύστημα 23% w/w νανοσωματιδίου / αλυσίδων PEO για  $T = 330K$ .

Παρατηρούμε για το συγκεκριμένο σύστημα που δεν έχει bulk περιοχή όπως είδαμε στο προφίλ της πυκνότητας και παρατηρούμε είναι ότι και στα δυο επίπεδα (τμηματικό και μοριακό) δεν έχουμε την τιμή του bulk PEO και κινούμαστε πιο αργά από το bulk. Στην συνέχεια λοιπόν θα μελετήσουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση για το σύστημα 23 % w/w και έπειτα την εξάρτηση της συγκέντρωσης για αυτήν την ιδιότητα.

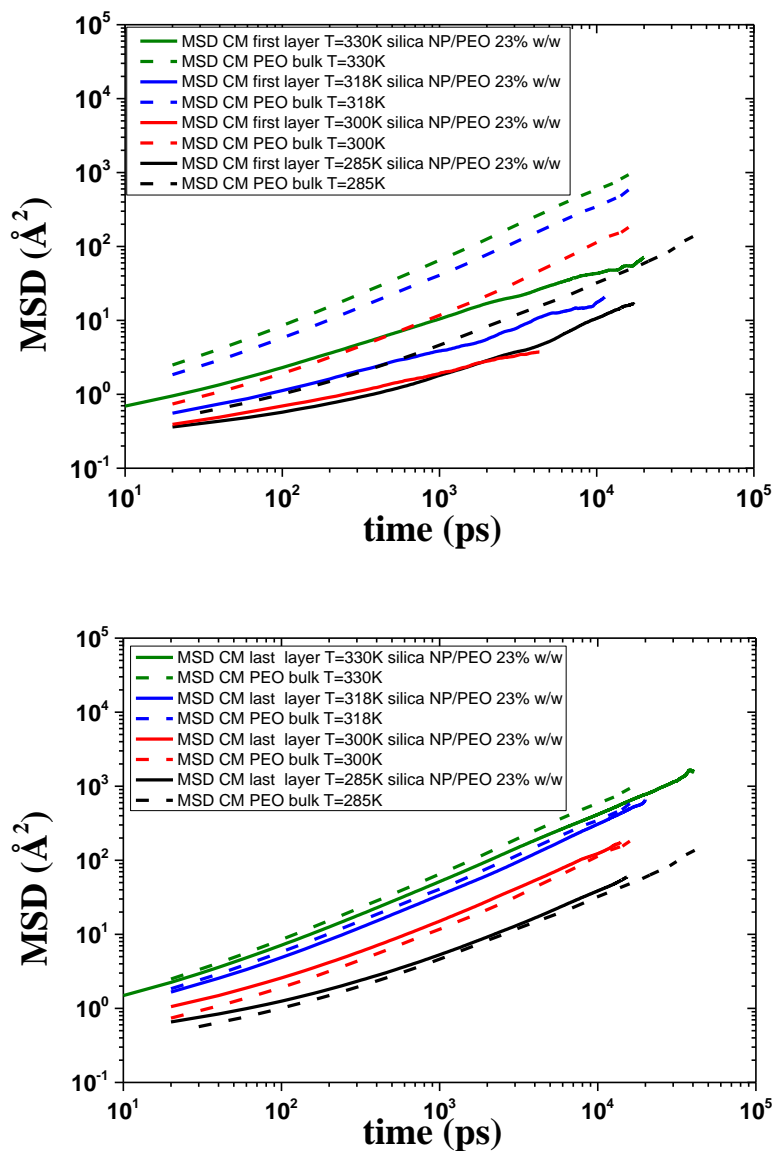
Στα ακόλουθα αποτελέσματα βλέπουμε τη θερμοκρασιακή εξάρτηση για το σύστημα 23% w/w, για τη μέση τετραγωνική μετατόπιση των αλυσίδων, όπως παρουσιάζονται στην εικόνα 5.12 για το τμηματικό επίπεδο. Πάνω τα δεδομένα είναι για τον πρώτο φλοιό και κάτω τα δεδομένα είναι για τον τελευταίο φλοιό. Στη μαύρη γραμμή αντιστοιχούν τα δεδομένα της θερμοκρασίας  $T = 285K$ , με κόκκινη γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 300K$ , με μπλε γραμμή της θερμοκρασίας  $T = 318K$  και με την σκούρα πράσινη γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 330K$ . Με τις διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στα δεδομένα του bulk PEO για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία οι αλυσίδες κινούνται πιο γρήγορα όπως αναμέναμε. Στο πρώτο φλοιό παρατηρούμε ότι οι αλυσίδες κινούνται πιο αργά από το bulk PEO όπως περιμέναμε, ενώ στον τελευταίο φλοιό δεν είναι ακριβώς έτσι καθώς παρατηρούμε ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ( $T = 285K$  και  $T = 300K$ ) έχουμε παραπλήσιες με το bulk μετατόπισης ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες το bulk κινείται πιο γρήγορα από το υβριδικό υλικό όπως αναμέναμε, καθώς δεν έχει bulk περιοχή. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να οφείλεται λόγω κάποιου υπολογιστικού σφάλματος που προέρχεται ίσως από κακή στατιστική στα δεδομένα μας.



Εικόνα 5.12 : Μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του χρόνου. Αριστερά για τον πρώτο φλοιό και δεξιά για τον τελευταίο φλοιό για το τμηματικό επίπεδο για το σύστημα 23% w/w νανοσωματιδίου / αλυσίδων PEO.

Στην εικόνα 5.13 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα δεδομένα για το μοριακό επίπεδο, πάνω τα δεδομένα για τον πρώτο φλοιό και κάτω τα δεδομένα για τον τελευταίο φλοιό. Με μαύρη γραμμή είναι τα δεδομένα της θερμοκρασίας  $T = 285K$ , με κόκκινη γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 300K$ , με μπλε γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 318K$ , με την σκούρα πράσινη γραμμή της θερμοκρασία  $T = 330K$ . Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στα δεδομένα του bulk PEO για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία οι αλυσίδες κινούνται πιο γρήγορα όπως αναμέναμε. Στον πρώτο φλοιό

παρατηρούμε ότι οι αλυσίδες κινούνται πιο αργά από το bulk PEO όπως περιμέναμε. Όμως στον τελευταίο φλοιό έχουμε την ίδια συμπεριφορά με το τμηματικό επίπεδο όποτε πιθανόν η ίδια πηγή σφαλμάτων.



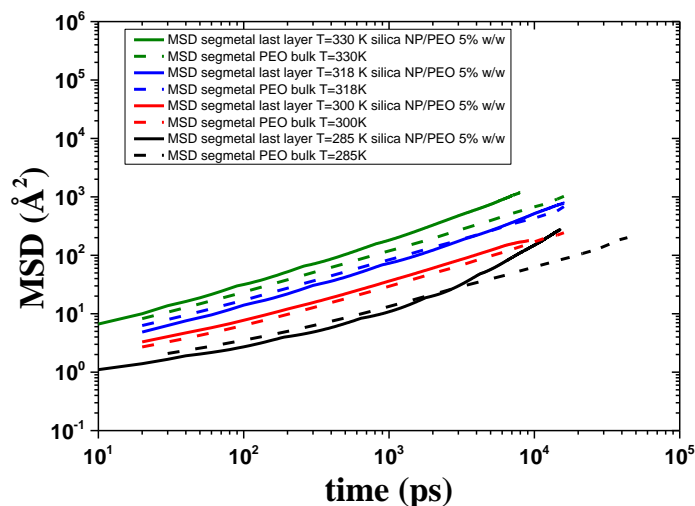
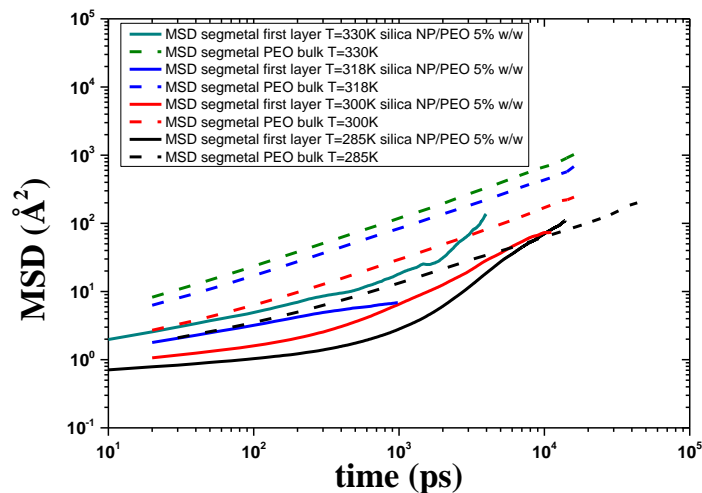
Εικόνα 5.13 : Μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του χρόνου. Πάνω για τον πρώτο φλοιό. Κάτω για τον τελευταίο φλοιό για το τμηματικό επίπεδο για το σύστημα 23% w/w νανοσωματιδίου / αλυσίδων PEO.

Αυτό που κατανοούμε για αυτή την σειρά συστημάτων, είναι ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση ακολουθεί την συμπεριφορά των bulk αλυσίδων και κοντά

στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου οι αλυσίδες κινούνται πιο αργά. Στην συνέχεια εξετάσαμε την εξάρτηση της συγκέντρωσης και την θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιδιότητας.

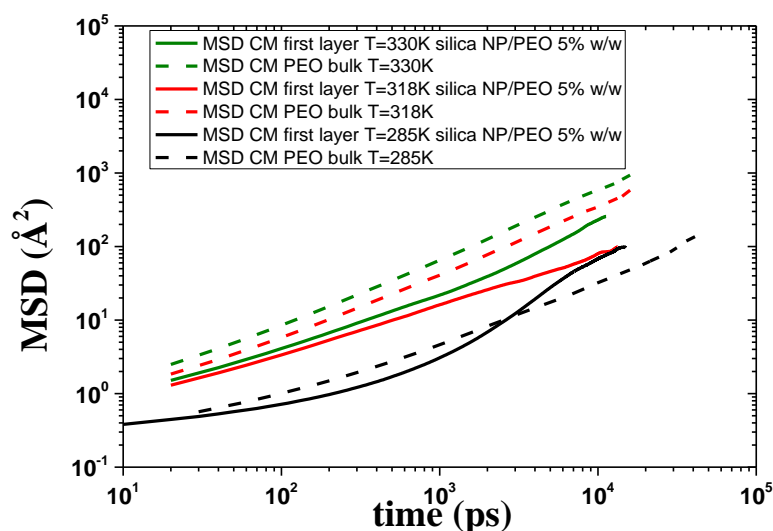
Στην εικόνα 5.14 παρουσιάζονται τα δεδομένο του τμηματικού επιπέδου για το σύστημα 5%w/w. Πάνω έχουμε τα δεδομένα για τον πρώτο φλοιό και κάτω τα δεδομένα για τον τελευταίο φλοιό. Στη μαύρη γραμμή αντιστοιχούν τα δεδομένα της θερμοκρασίας  $T = 285K$ , με κόκκινη γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 300K$ , με μπλε γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 318K$  και με την σκούρα πράσινη γραμμή της θερμοκρασίας  $T = 330K$ . Στις διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν τα δεδομένα του bulk PEO για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Παρατηρούμε πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία οι αλυσίδες κινούνται πιο γρήγορα όπως αναμέναμε. Στον πρώτο φλοιό παρατηρούμε ότι οι αλυσίδες κινούνται πιο αργά από το bulk PEO, όπως περιμέναμε.

Όμως στον τελευταίο φλοιό, οι αλυσίδες κινούνται πιο γρήγορα από το bulk.

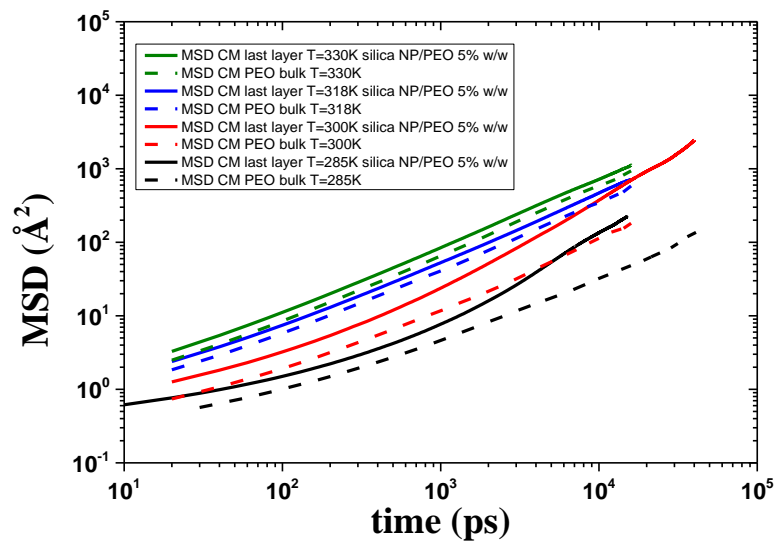


Εικόνα 5.14 : Μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του χρόνου. Πάνω για τον πρώτο φλοιό και κάτω για τον τελευταίο φλοιό για το τμηματικό επίπεδο για το σύστημα 5% w/w νανοσωματιδίου / αλυσίδων PEO.

Στην εικόνα 5.15 παρουσιάζονται τα δεδομένα του μοριακού επιπέδου για το σύστημα 5%w/w. Πάνω τα δεδομένα για τον πρώτο φλοιό και κάτω τα δεδομένα για τον τελευταίο φλοιό. Με μαύρη γραμμή είναι τα δεδομένα της θερμοκρασίας  $T = 285K$ , με κόκκινη γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 300K$ , με μπλε γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 318K$ , με την σκούρα πράσινη γραμμή αυτά της θερμοκρασίας  $T = 330K$ . Στις διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στα δεδομένο του bulk PEO για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Παρατηρούμε όσο αυξάνεται η θερμοκρασία οι αλυσίδες κινούνται πιο γρήγορα, όπως αναμέναμε. Στον πρώτο φλοιό παρατηρούμε ότι οι αλυσίδες κινούνται πιο αργά από το bulk PEO, όπως περιμέναμε, όμως στον τελευταίο φλοιό οι αλυσίδες κινούνται λίγο πιο γρήγορα από το bulk. Το αποτέλεσμα αυτό, είναι υπό περαιτέρω μελέτη.







Εικόνα 5.15 : Μέση τετραγωνική μετατόπιση ως συνάρτηση του χρόνου. Πάνω αριστερά για τον πρώτο φλοιό και κάτω για των τελευταίο φλοιό για το μοριακό επίπεδο για το σύστημα 5% w/w νανοσωματιδίου / αλυσίδων PEO.

## Κεφάλαιο 6 Συμπεράσματα και συζήτηση.

Μελετήσαμε, λεπτομερώς με την χρήση της μοριακής δυναμικής την αλληλεπίδραση του νανοσωματιδίου πυρίτιας με τα ολιγομερή PEO, μελετώντας τα για διάφορες ιδιότητες ως συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου. Επίσης μελετήσαμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση και την εξάρτηση από την συγκέντρωση. Για το σύστημα με τη χαμηλή συγκέντρωση (5% w/w) παρατηρήσαμε από το προφίλ πυκνότητας ότι έχει περιοχή με bulk. Συνεπώς, αναμένουμε μακριά από το νανοσωματίδιο να έχουμε συμπεριφορά bulk PEO, ενώ για το σύστημα με την υψηλή συγκέντρωση (23%) δεν έχει bulk περιοχή.

**Για τις δομικές ιδιότητες :** Παρατηρήσαμε ότι και στα δυο συστήματα πολύ κοντά στο νανοσωματίδιο (0 έως 0,5nm) έχουν ένα ισχυρό peak στα προφίλ πυκνότητας. Το προαναφερθέν είναι μια πρώτη ένδειξη ότι έχουμε ισχυρή προσρόφηση των αλυσίδων κοντά στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Η μελέτη του δευτέρου πολωνύμου Legendre (P2) μας έδειξε ότι στην αντίστοιχη περιοχή (0 έως 0.5nm) οι αλυσίδες έχουν διευθετηθεί λόγω της προσρόφησης με το νανοσωματίδιο. Έπειτα μετά από απόσταση 0,75nm οι αλυσίδες έχουν πλέον τυχαία διευθέτηση όπως και στο bulk PEO. Μέσω της κατανομής των διεδρων γωνιών, παρατηρούμε ότι για τη διέδρη C-O-C-C έχουμε μια μικρή μείωση της trans διαμόρφωσης και μια μικρή αύξηση της gauche σε σχέση με τις bulk τιμές για αποστάσεις κοντά στο νανοσωματίδιο. Σε μεγαλύτερες αποστάσεις οι καμπύλες ταυτίζονται με αυτή του bulk συστημάτων. Επίσης στη διέδρη O-C-C-O παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο. Παρόλα αυτά η διαφορά μεταξύ των φλοιών στην κατανομή των διεδρων είναι μικρή. Όσο για τη γυροσκοπική ακτίνα και το διάνυσμα τέλους τέλους, έχουμε μια μείωση σε σχέση με το bulk PEO και σε καμιά απόσταση δεν έχουμε την bulk τιμή.

**Για τις δυναμικές ιδιότητες :** για την περιστροφική κίνηση (P2(t)) του συστήματος 5% στο τμηματικό επίπεδο, παρατηρούμε ότι κοντά στο νανοσωματιδίου οι χρόνοι χαλάρωσης είναι 3ης τάξης μεγέθους και σε μοριακό επίπεδο μιας τάξης. Έχουμε αργότερους χρόνους σε σχέση με το bulk PEO, οι οποίοι οφείλονται στην ισχυρή προσρόφηση των αλυσίδων στο νανοσωματίδιο. Στο μοριακό παρατηρούμε ότι στην bulk περιοχή για 2 θερμοκρασίες έχουμε υπερεκτίμηση σε σχέση με το bulk. Όσο για το σύστημα 23 %, έχουμε στο τμηματικό επίπεδο 2ης τάξης μεγέθους, αργότερους χρόνους και στο μοριακό επίπεδο 1ης τάξης μεγέθους λόγω της ισχυρής προσρόφησης, εκτός της θερμοκρασίας  $T = 285K$  που δεν έχουν χαλαρώσει οι

αλυσίδες στον πρώτο φλοιό. Στην μεταφορική κίνηση αυτό που παρατηρούμε είναι ότι για το σύστημα 23 % έχει μια αναμενόμενη συμπεριφορά. Δηλαδή στο φλοιό προσρόφησης και στο μοριακό επίπεδο και στο τμηματικό οι αλυσίδες να μεταφέρονται πιο αργά. Στον τελευταίο φλοιό η δυναμική είναι πιο αργή από το bulk, αλλά στο σύστημα 5%, στον τελευταίο φλοιό οι αλυσίδες κινούνται πιο γρήγορα από το bulk PEO και σε τμηματικό και σε μοριακό επίπεδο.

Για μελλοντικές μελέτες σε αυτά τα συστήματα θα πρέπει να γίνει μελέτη σε μεγαλύτερες συγκέντρωσης για να διαπιστωθεί αν έχουμε αλλαγή στην κατανομή των γωνιών. Όμως είναι αδύνατο αυτό για τον λόγο του ότι έχουμε φτάσει στα όρια του κουτιού προσομοίωσης. Γι' αυτό μια ιδέα είναι να εισάγουμε ακόμα 1 ή περισσότερα νανοσωματίδια. Επίσης θα θέλαμε να μελετήσουμε την εξάρτηση του μοριακού βάρους σε όλες τις ιδιότητες για τα bulk συστήματα και για τα νανοςύνθετα. Εν κατακλείδι, θα θέλαμε να μελετήσουμε συστήματα με νανοσωματίδια μεγαλύτερης ακτίνας.

## Κεφάλαιο 7 βιβλιογραφία

- [1] Napper, D.H., “Polymeric stabilization of colloidal dispersions”, **Academic Press**, London, 1983, p. 1
- [2] Morgan, S.E. and McCormick, C.L., **Prog. Polym. Sci.**, 1990, 15: 103
- [3] Elghanian, R., Storhoff, J.J., Mucic, R.C., Letsinger, R.L. and Mirkin, C.A., **Science**, 1997, 277: 1078
- [4] Baghdadi, H.A., Sardinha, H. and Bhatia, S.R., **J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.**, 2005, 43: 233
- [5] Zou, H., Wu, S. and Shen, J., **Chem. Rev.**, 2008, 108: 3893
- [6] Shetty, A.M. and Solomon, M.J., **Polymer**, 2009, 50: 261
- [7] Xiong, L., Chen, Z., Tian, Q., Cao, T., Xu, C., and Li, f., (2009) **Anal. Chem.**, 81(21):8687-8694.
- [8] Harris, J., and Chess, R.B. (2003) **Nat. Rev. Drug Discovery**, 2(3):214-221
- [9] Warriner, H.E., Davidson, P., Slack N. L., Schellhorn, M., Eiselt, P., Idziak, S. H., Schmidt H.W., and Safinya, C.R (1997) **J.ChemPhys.**, 107(9):3707-3722
- [10] Vaia, R. A.; Vasudevan, S.; Krawiec, W.; Scanlon, L. G.; Giannelis, E. P. **Adv. Mater.** 1995, 7, 154–156.
- [11] Wong, S.; Vasudevan, S.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.; Zax, D. B. **J. Am. Chem. Soc.** 1995, 117, 7568–7569.
- [12] Wong, S.; Vaia, R. A.; Giannelis, E. P.; Zax, D. B. **Solid State Ionics** 1996, 86, 547–557.
- [13] Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B. **Nature** 1998, 394, 456–459
- [14] Ruiz-Hitzky, E. **Adv. Mater.** 1993, 5, 334–340.
- [15] Zhang, J.; Han, H.; Wu, S.; Xu, S.; Yang, Y.; Zhou, C.; Zhao, X. **Solid State Ionics** 2007, 178, 1595–1601.

- [16] Da-peng Wang, Mu-quan Yang, Zhi-xin Dong, Shu-qin Bo and Xiang-ling Ji . *Chinese Journal of Polymer Science Vol. 31, No. 9, (2013), 1290–1298*
- [17] Rubio, J. and Kitchener, J.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 1976, 57: 132
- [18] Eremenko, B.V. and Sergienko, Z.A., *Colloid J, USSR*, 1979, 41: 353
- [19] PHILIP M. ANDERSON and MARK R. WILSON . *MOLECULAR PHYSICS*, 10 JANUARY 2005, VOL. 103, NO. 1, 89–97
- [20] Jan Fischer, Dietmar Paschek, Alfons Geiger, and Gabriele Sadowski , *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2388-2398
- [21] Bingbing Hong, Fernando Escobedo, and Athanassios Z. Panagiotopoulos , **2010**, *55*, 4273–4280
- [22] Bingbing Hong and Athanassios Z. Panagiotopoulos , *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2385–2395
- [23] Dimitrios G. Tsalikis, Thanasis Koukoulas, Vlasis G. Mavrantzas , *Reactive & Functional Polymers* **80**, (2014) 61–70
- [24] GRANT D. SMITH, OLEG BORODIN, DMITRY BEDROV • *Journal of Computational Chemistry (2002 )Vol. 23, No. 15*
- [25] Yogendra Narayan Pandey and Manolis Doxastakis , *J. Chem. Phys.* **136**, 094901 (2012); doi: 10.1063/1.3689316
- [26] Polymer Handbook , 4<sup>th</sup> edition . J. Brandrup , E.H. Immergut , E.A. Grulke
- [27] L. Hamon , Y. Grohens , A. Soldera, Y. Holl , *Polymer* **42(2001)** , 9697 -9703
- [28] Anastassia N. Rissanou , Albert John Power and Vagelis Harmandaris , *Polymers* **2015**, *7*, 390-417; doi:10.3390/polym7030390

[29] Anastassia N. Rissanou and Vagelis Harmandaris , **Soft Matter**, 2014, 10, 2876–2888